

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Juni 2001 (21.06.2001)

PCT

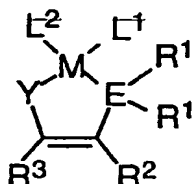
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/44325 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08F 10/02, (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/10244 (72) Erfinder; und
- (22) Internationales Anmeldedatum: 18. Oktober 2000 (18.10.2000) (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KRISTEN, Marc, Oliver [DE/DE]; Römerweg 15, 67117 Limburgerhof (DE). MANDERS, Lambertus [NL/DE]; Kranichstr. 7, 67069 Ludwigshafen (DE). MECKING, Stefan [DE/DE]; Auf der Bleiche 6, 79110 Freiburg (DE). BAUERS, Florian, M. [DE/DE]; Habsburgerstrasse 96, 79104 Freiburg (DE). MUELHAUPT, Rolf [DE/DE]; Ferdinand-Kopf-Str. 9, 79117 Freiburg (DE).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 199 61 340.0 17. Dezember 1999 (17.12.1999) DE (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESellschaft; 67056 Ludwigshafen (DE).

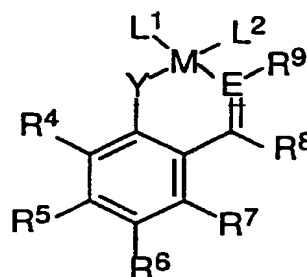
[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE EMULSION POLYMERISATION OF OLEFINS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR EMULSIONSPOLYMERISATION VON OLEFINEN



(Ia)



(Ib)

(57) Abstract: The invention relates to a method for the emulsion polymerisation of one or several olefins by reacting the latter with at least one complex compound of the general formula (Ia) or (Ib). In said formula, M represents a transition metal of groups 7 to 10 in the periodic table of elements, preferably Ni, in an aqueous dispersion and at least one radical R¹ to R³ and optionally one radical R⁴ to R⁹ contain a hydrophilic group X, selected from -SO₃⁻, -O-PO₃²⁻, NH(R¹⁵)₂⁺, N(R¹⁵)₃⁺ or -(OCH₂CH₂)_nOH, whereby n represents a whole number between 1 and 15. An activator, for example olefin complexes of rhodium or nickel is used in the inventive method. The invention also relates to dispersions of polyolefins, for example polyethylene and ethylene copolymers in water and to the use of the inventive aqueous dispersions for applications in the paper industry, such as paper coating or surface sizing, paint coatings, raw materials for adhesives, moulded foams such as mattresses, textile and leather applications, coatings for the underside of carpets or pharmaceutical applications.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Emulsionspolymerisation von einem oder mehreren Olefinen durch Umsetzung mit mindestens einer Komplexverbindung der allgemeinen Formel (Ia) oder (Ib), wobei M ein Übergangsmetall der Gruppen 7 bis 10 des Periodensystems der Elemente und bevorzugt Ni ist, in wässriger Dispersion und mindestens ein Rest R¹ bis R³ und optional ein Rest R⁴ bis R⁹ eine hydrophile Gruppe X enthält, wobei ausgewählt wird aus -SO₃⁻, -O-PO₃²⁻, NH(R¹⁵)₂⁺, N(R¹⁵)₃⁺ oder -(OCH₂CH₂)_nOH, wobei n eine ganze Zahl zwischen 1 und 15 bedeutet. Für das erfindungsgemäße Verfahren wird optional ein Aktivator wie beispielsweise Olefinkomplexe des Rhodiums oder Nickels eingesetzt. Weiterhin betrifft diese Erfindung Dispersionen von Polyolefinen wie beispielsweise Polyethylen und Ethylencopolymerisaten in Wasser, die Verwendung der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen für Papieranwendungen wie Papierstreicherei oder Oberflächenleimung, Anstrichlacke, Klebstoffe, Formschäume wie beispielsweise Matratzen, Textil- und Lederapplikationen, Teppichrückenbeschichtungen oder pharmazeutischen Anwendungen.

WO 01/44325 A1



(81) Bestimmungsstaaten (*national*): JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

— Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Verfahren zur Emulsionspolymerisation von Olefinen

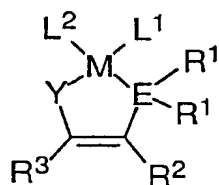
Beschreibung

5

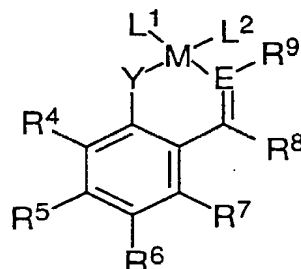
Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Emulsionspolymerisation von einem oder mehreren Olefinen durch Umsetzung der Olefine mit einer Komplexverbindung der allgemeinen Formel I a oder I b oder einem Gemisch der Komplexverbindungen I a und I b,

10

15



I a



I b

20

wobei die Reste wie folgt definiert sind:

- M ein Übergangsmetall der Gruppen 7 bis 10 des Periodensystems der Elemente;
- 25 L¹ Phosphane (R¹⁶)_xPH_{3-x} oder Amine (R¹⁶)_xNH_{3-x} mit gleichen oder verschiedenen Resten R¹⁶, Ether (R¹⁶)₂O, H₂O, Alkoholen (R¹⁶)OH, Pyridin, Pyridinderivate der Formel C₅H_{5-x}(R¹⁶)_xN, CO, C₁-C₁₂-Alkylnitrile, C₆-C₁₄-Arylnitrile oder ethylenisch ungesättigten Doppelbindungssystemen, wobei x eine ganze Zahl von 0 bis 3 bedeutet,
- 30 L² Halogenidionen, Amidionen R_nNH_{2-h}, wobei h eine ganze Zahl von 0 bis 2 bedeutet, und weiterhin C₁-C₆-Alkylanionen, Allylanionen, Benzylanionen oder Arylanionen, wobei L¹ und L² miteinander durch eine oder mehrere kovalente Bindungen verknüpft sein können,
- 35 E Stickstoff, Phosphor, Arsen oder Antimon,
- X -SO₃⁻, -O-PO₃²⁻, NH(R¹⁵)₂⁺, N(R¹⁵)₃⁺ oder -(OCH₂CH₂)_nOH,
- n eine ganze Zahl von 0 bis 15,
- Y Sauerstoff, Schwefel, N-R¹⁰ oder P-R¹⁰,
- 40 R¹ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkylgruppen, C₇-C₁₃-Aralkylresten und C₆-C₁₄-Arylgruppen, unsubstituiert oder substituiert mit einer hydrophilen Gruppe X,
- R² und R³ Wasserstoff, hydrophile Gruppen X,
- 45 C₁-C₁₂-Alkyl, wobei die Alkylgruppen verzweigt oder unverzweigt sein können,

2

- C₁-C₁₂-Alkyl, ein- oder mehrfach gleich oder verschieden substituiert durch C₁-C₁₂-Alkylgruppen, Halogene, hydrophile Gruppen X, C₁-C₁₂-Alkoxygruppen oder C₁-C₁₂-Thioethergruppen,
- 5 C₇-C₁₃-Aralkyl,
C₃-C₁₂-Cycloalkyl,
C₃-C₁₂-Cycloalkyl, ein- oder mehrfach gleich oder verschieden substituiert durch C₁-C₁₂-Alkylgruppen, Halogene, hydrophile Gruppen X, C₁-C₁₂-Alkoxygruppen oder
- 10 C₁-C₁₂-Thioethergruppen,
C₆-C₁₄-Aryl,
C₆-C₁₄-Aryl, gleich oder verschieden substituiert durch eine oder mehrere C₁-C₁₂-Alkylgruppen, Halogene, hydrophile Gruppen X, ein- oder mehrfach halogenierte
- 15 C₁-C₁₂-Alkylgruppen, C₁-C₁₂-Alkoxygruppen, Silyloxygruppen OSiR¹⁰R¹¹R¹², Aminogruppen NR¹³R¹⁴ oder C₁-C₁₂-Thioethergruppen,
C₁-C₁₂-Alkoxygruppen,
Silyloxygruppen OSiR¹⁰R¹¹R¹²,
- 20 Halogene
oder Aminogruppen NR¹³R¹⁴,
wobei die Reste R² und R³ miteinander einen gesättigten oder ungesättigten 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden können,
- 25 und wobei
mindestens ein Rest R¹, R² oder R³ eine hydrophile Gruppe X trägt;
- R⁴ bis R⁷ Wasserstoff,
hydrophile Gruppen X,
- 30 C₁-C₁₂-Alkyl, wobei die Alkylgruppen verzweigt oder unverzweigt sein können,
C₁-C₁₂-Alkyl, ein- oder mehrfach gleich oder verschieden substituiert durch C₁-C₁₂-Alkylgruppen, Halogene, hydrophile Gruppen X, C₁-C₁₂-Alkoxygruppen oder C₁-C₁₂-Thioethergruppen,
- 35 C₇-C₁₃-Aralkyl,
C₃-C₁₂-Cycloalkyl,
C₃-C₁₂-Cycloalkyl, ein- oder mehrfach gleich oder verschieden substituiert durch C₁-C₁₂-Alkylgruppen, Halogene, hydrophile Gruppen X, C₁-C₁₂-Alkoxygruppen oder
- 40 C₁-C₁₂-Thioethergruppen,
C₆-C₁₄-Aryl,
C₆-C₁₄-Aryl, gleich oder verschieden substituiert durch eine oder mehrere C₁-C₁₂-Alkylgruppen, Halogene, hydrophile Gruppen X, ein- oder mehrfach halogenierte
- 45

3

- C₁-C₁₂-Alkylgruppen, C₁-C₁₂-Alkoxygruppen, Silyloxygruppen OSiR¹⁰R¹¹R¹², Aminogruppen NR¹³R¹⁴ oder C₁-C₁₂-Thioethergruppen,
- 5 C₁-C₁₂-Alkoxygruppen, Silyloxygruppen OSiR¹⁰R¹¹R¹², Halogene, NO₂-Gruppen oder Aminogruppen NR¹³R¹⁴, wobei jeweils zwei benachbarte Reste R⁴ bis R⁷ miteinander einen gesättigten oder ungesättigten 5-8-gliedrigen Ring bilden können,
- 10 R⁸ und R⁹ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkylgruppen, C₇-C₁₃-Aralkylgruppen und C₆-C₁₄-Arylgruppen, unsubstituiert oder substituiert mit einer hydrophilen Gruppe X,
- 15 R¹⁰ bis R¹⁵ Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkylgruppen, die ihrerseits mit O(C₁-C₆-Alkyl) oder N(C₁-C₆-Alkyl)₂-Gruppen substituiert sein können, C₃-C₁₂-Cycloalkylgruppen, C₇-C₁₃-Aralkylresten und C₆-C₁₄-Arylgruppen;
- 20 R¹⁶ Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkylgruppen, die ihrerseits mit O(C₁-C₆-Alkyl) oder N(C₁-C₆-Alkyl)₂-Gruppen substituiert sein können, C₃-C₁₂-Cycloalkylgruppen, C₇-C₁₃-Aralkylresten und C₆-C₁₄-Arylgruppen, unsubstituiert oder substituiert mit einer hydrophilen Gruppe X,
- 25 in Wasser oder in einem Lösemittelgemisch, das mindestens 50 Vol.-% Wasser enthält, optional in Gegenwart eines Aktivators und eines Emulgators.
- 30 Die Verbindungen I a und I b werden in einem Verhältnis von 0 : 100 bis 100 : 0 mol-% eingesetzt. Für das erfindungsgemäße Verfahren wird optional ein Aktivator wie beispielsweise Olefinkomplexe des Rhodiums oder Nickels eingesetzt. Weiterhin betrifft diese Erfindung Dispersionen von Polyolefinen wie beispielsweise
- 35 Polyethylen und Ethylencopolymerisaten in Wasser, die Verwendung der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen für Papieranwendungen wie Papierstreicherei oder Oberflächenleimung, Anstrichlacke, Klebstoffe, Formsäume wie beispielsweise Matratzen, Textil- und Lederapplikationen, Teppichrückenbeschichtungen oder pharma-
- 40 zeutischen Anwendungen.

Wässrige Dispersionen von Polymeren werden in zahlreichen sehr unterschiedlichen Anwendungen kommerziell verwertet. Zu nennen sind beispielsweise Papieranwendungen (Streicherei und Ober-

45 flächenleimung), Rohstoffe für Anstrich und Lacke, Klebstoffe (u.a. Haftklebstoffe), Textil- und Lederapplikationen, in der Bauchemie, Formsäume (Matratzen, Teppichrückenbeschichtungen)

sowie für medizinische und pharmazeutische Produkte, beispielsweise als Bindemittel für Präparate. Eine Zusammenfassung findet sich in D. Distler (Herausgeber) "Wässrige Polymerdispersionen", Wiley-VCH Verlag, 1. Auflage, 1999.

5

Bisher war es schwierig, wässrige Dispersionen von Polyolefinen herzustellen. Es wäre aber wünschenswert, derartige wässrige Dispersionen von Polyolefinen bereitstellen zu können, weil die Monomere wie Ethylen oder Propylen unter wirtschaftlichen Aspek-

10 ten sehr vorteilhaft sind.

Die gängigen Verfahren zur Herstellung derartiger wässriger Dispersionen aus den entsprechenden Olefinen bedienen sich entweder der radikalischen Hochdruckpolymerisation oder aber der Herstellung von Sekundärdispersionen. Diese Verfahren sind mit Nach-

15 teilen behaftet. Die radikalischen Polymerisationsverfahren erfordern extrem hohe Drücke, sie sind in technischem Maßstab auf Ethylen und Ethylencopolymerisate beschränkt, und die erforderlichen Apparaturen sind sehr teuer in Anschaffung und Wartung (F. Rodriguez, Principles of Polymer Systems, 2. Auflage, McGraw-Hill, Singapur 1983, S. 384). Eine andere Möglichkeit besteht darin, zunächst Ethylen in einem beliebigen Verfahren zu polymere-

20 risieren und anschließend eine Sekundärdispersion herzustellen, wie in US 5,574,091 beschrieben. Diese Methode ist ein Mehrstufenverfahren und somit sehr aufwendig.

25

Es ist deshalb wünschenswert, 1-Olefine wie Ethylen oder Propylen unter den Bedingungen der Emulsionspolymerisation zu polymerisieren und die geforderte Dispersion in einem Schritt aus dem entsprechenden Monomer herzustellen. Außerdem haben Emulsionspoly-

30 merisationsverfahren ganz allgemein den Vorteil, dass sie Polymere mit hohen Molmassen liefern, wobei die Wärmeabfuhr verfahrensbedingt gut im Griff ist. Schließlich sind Reaktionen in wässrigen Systemen ganz allgemein deshalb interessant, weil

35 Wasser ein billiges und umweltfreundliches Lösemittel ist.

Gerade aber für die Polymerisation von 1-Olefinen wie Ethylen oder Propylen ist noch kein befriedigendes Verfahren gefunden worden. Das Problem liegt im Allgemeinen im für die Polymeri-

40 sation dieser Monomeren erforderlichen Katalysator.

Mit elektrophilen Übergangsmetallverbindungen wie $TiCl_4$ (Ziegler-Natta-Katalysator) oder Metallocenen lassen sich Olefine polymerisieren, wie beispielsweise von H.-H. Brintzinger et al. in

45 Angew. Chem. 1995, 107, 1255, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1995, 34, 1143 beschrieben wird. Jedoch sind sowohl $TiCl_4$ als auch Metallocene feuchtigkeitsempfindlich und eignen sich daher wenig

5

zur Herstellung von Polyolefinen in der Emulsionspolymerisation. Auch die als Cokatalysatoren verwendeten Aluminiumalkyle sind feuchtigkeitsempfindlich, so dass Wasser als Katalysatorgift sorgfältig ausgeschlossen werden muss.

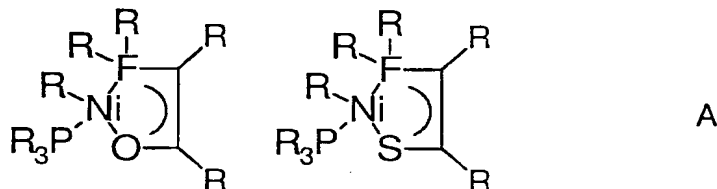
5

Es gibt nur wenig Berichte über Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen von Ethylen in wässrigem Milieu. So berichten L. Wang et al. in *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 6999 über eine Rhodium-katalysierte Polymerisation. Die Aktivität ist mit rund einer Insertion/Stunde für technische Anwendungen jedoch viel zu gering.

Die Umsetzung von Ethylen mit Nickel-P,O-Chelatkomplexen erscheint wesentlich vielversprechender, wie sie in den US-Schriften US 3,635,937, US 3,637,636, US 3,661,803 und US 3,686,159 beschrieben wird. Über die polymeranalytischen Daten wird nichts berichtet. Auch ist die berichtete Aktivität für technische Anwendungen immer noch zu gering.

In EP-A 0 046 331 und EP-A 0 046 328 wird über die Umsetzung von Ethylen mit Ni-Chelat-Komplexen der allgemeinen Formel A berichtet

25



wobei unter R gleiche oder verschiedene organische Substituenten verstanden werden, von denen einer eine Sulfonylgruppe trägt, und F Phosphor, Arsen oder Stickstoff bedeutet. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen in Lösemitteln wie Methanol oder Gemischen aus Methanol und einem Kohlenwasserstoff wurden nur Oligomere erhalten, die für die oben genannten Anwendungen ungeeignet sind. Der Vorteil der sulfonierten Derivate gegenüber nicht sulfonierten Verbindungen, wie sie von W. Keim et al. in *Angew. Chem.* 1978, 90, 493; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1978, 6, 466, beschrieben werden, lag in ihrer höheren Aktivität.

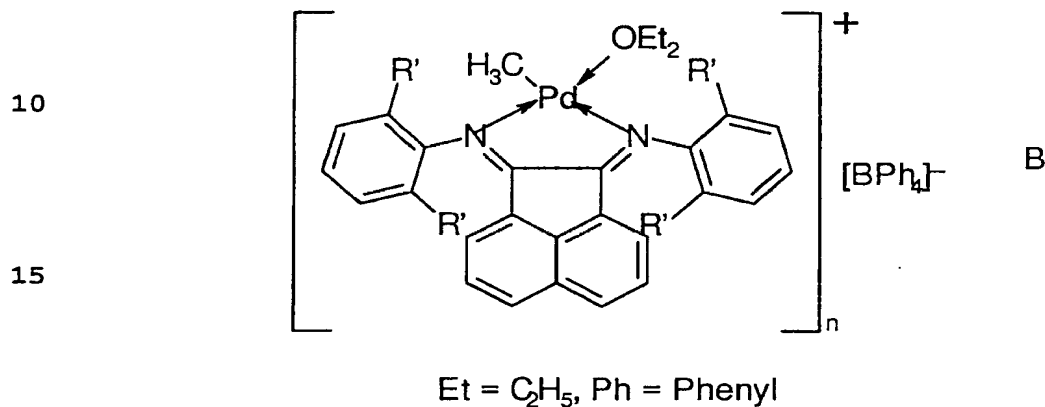
In US 4,698,403 (Spalte 7, Zeile 13-18) und in US 4,716,205 (Spalte 6, Zeile 59-64) wird gezeigt, dass ein Überschuss an Wasser gegenüber zweizähligen Ni-Chelatkomplexen als Katalysatorgift wirkt, auch wenn sie eine SO_3^- -Gruppe tragen.

45

6

Aus den oben zitierten Dokumenten ist ersichtlich, dass zahlreiche Ni-Komplexe in der Gegenwart von Wasser nicht polymerisationsaktiv sind.

5 Andererseits ist aus WO 97/17380 bekannt, dass Palladium-Verbindungen der Formel B,



20

in denen R' beispielsweise für Isopropylgruppen steht, oder die analogen Nickelverbindungen höhere Olefine wie 1-Octen in wässriger Umgebung polymerisieren können. Optional kann ein Emulgator hinzugefügt werden, um die Polymerisation zu erleichtern. Allerdings wird darauf hingewiesen, dass die Temperatur von 40°C nicht überschritten werden sollte, weil andernfalls der Katalysator deaktiviert wird (S. 25, Zeile 5 ff). Höhere Reaktions-

25

temperaturen sind aber im Allgemeinen wünschenswert, weil dadurch die Aktivität eines Katalysatorsystems erhöht werden kann.

30

Nachteilig an Katalysatorsystemen der allgemeinen Formel B ist weiterhin, dass mit Ethylen im Allgemeinen hochverzweigte Polymerisate gebildet werden (L.K. Johnson *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 6414; C. Killian, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 11664), die bisher

35

technisch weniger von Bedeutung sind, und mit höheren α -Olefinen (L.T. Nelson *Polymer Preprints* 1997, 38, 133) sogenanntes "chain running" der aktiven Komplexe beobachtet werden muss. Das "chain running" führt zu einer großen Anzahl von 1, ω -Fehlinsertionen, und dadurch werden im Allgemeinen amorphe Polymerisate erzeugt,

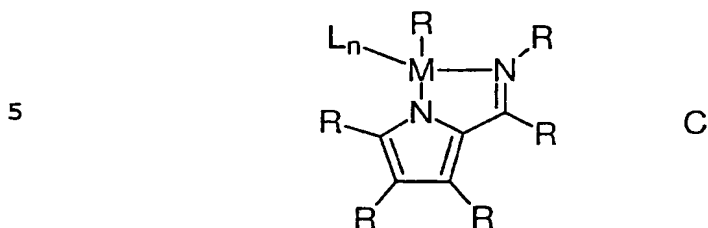
40

die sich nur wenig als Werkstoffe eignen.

45

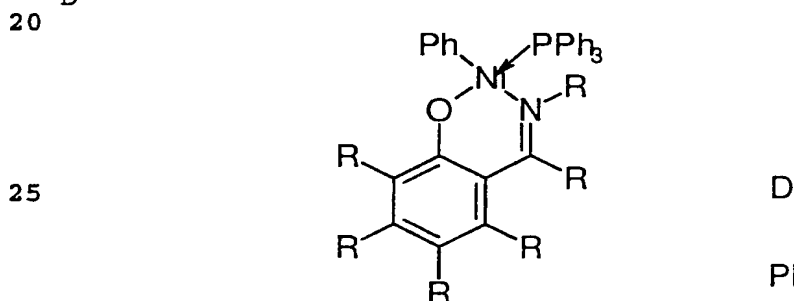
7

Weiterhin ist bekannt, dass Komplexe der allgemeinen Formel C



- 10 (WO 98/42665) mit $M = \text{Ni}$ oder Pd und n Neutralliganden L in Anwesenheit geringer Mengen von Wasser polymerisationsaktiv sind, ohne dass die katalytische Aktivität Einbußen erleidet (S. 16, Zeile 13). Diese Wassermengen dürfen jedoch 100 Äquivalente, bezogen auf den Komplex, nicht überschreiten (Seite 16, Zeile 15 30-31). Unter diesen Bedingungen kann jedoch keine Emulsionspolymerisation durchgeführt werden.

Weiterhin ist bekannt, dass auch Komplexe der allgemeinen Formel D



- 30 mit gleichen oder verschiedenen Resten R in der Lage sind, in Anwesenheit von geringen Mengen Wasser Ethylen zu polymerisieren (WO 98/42664, insbesondere Seite 17, Zeile 14 ff). Diese Wassermengen dürfen jedoch 100 Äquivalente, bezogen auf den Komplex, nicht überschreiten (Seite 17, Zeile 33-35). Unter diesen Bedingungen kann jedoch keine Emulsionspolymerisation durchgeführt werden.
- 35

Es bestand deshalb die Aufgabe, ein Verfahren bereitzustellen, welches

- 40 - Olefinen in Anwesenheit von großen Mengen Wasser zu Polyolefinen polymerisiert,
- dabei möglichst wenig verzweigte Werkstoffe mit hohen Molekulargewichten liefert, und
- 45 - erlaubt, diese Reaktion unter technisch vernünftigen Bedingungen durchzuführen.

Weiterhin bestand die Aufgabe, mit dem erfindungsgemäßen Verfahren

- wässrige Polyolefin-Dispersionen herzustellen und
- 5 - diese Polyolefin-Dispersionen für Papieranwendungen (Streicherei und Oberflächenleimung), Rohstoffe für Anstrich und Lacke, Klebstoffe (u.a. Haftklebstoffe), Textil- und Lederapplikationen, in der Bauchemie, Formschäume (Matratzen, Teppichrückenbeschichtungen) sowie für medizinische und pharmazeutische Produkte zu verwenden.

Es wurde nun gefunden, dass sich Komplexsysteme, enthaltend mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I a oder I b, hervorragend dazu eignen, eines oder mehrere Olefine in Emulsionspolymerisationsverfahren zu polymerisieren.

Als geeignete Olefine zur Polymerisation seien genannt: Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Decen und 1-Eicosen, aber auch verzweigte Olefine wie

20 4-Methyl-1-Penten, Vinylcyclohexen und Vinylcyclohexan sowie Styrol, *para*-Methylstyrol und *para*-Vinylpyridin, wobei Ethylen und Propylen bevorzugt sind. Besonders bevorzugt ist Ethylen.

Auch die Copolymerisation zweier Olefine gelingt mit dem

25 erfindungsgemäßen Verfahren, wobei das Comonomer aus folgenden Gruppen gewählt werden kann:

- 1-Olefine wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Decen und 1-Eicosen, aber auch verzweigte Olefine wie 4-Methyl-1-Penten, Vinylcyclohexen und Vinylcyclohexan sowie Styrol, *para*-Methylstyrol und *para*-Vinylpyridin, wobei Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Decen bevorzugt sind;
- interne Olefine wie Norbornen, Norbornadien oder *cis*- oder *trans*-2-Buten;
- polare Monomere wie Acrylsäure, Acrylsäure-C₁-C₈-alkylester, 2-Hydroxyethylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat, Methacrylsäure, Methacrylsäure-C₁-C₈-alkylester, C₁-C₆-Alkyl-Vinylether und Vinylacetat; bevorzugt sind Acrylsäure, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäure-n-butylester, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Ethylvinylether und Vinylacetat.

Dabei lässt sich das Verhältnis der beiden Monomere frei wählen. Bevorzugte Comonomere sind 1-Olefine und polare Monomere. Bevorzugt ist aber, dass das Comonomer in Anteilen von 0,1 bis 20 mol-%, bezogen auf das Hauptmonomer, eingesetzt wird.

5

In den Komplexverbindungen der allgemeinen Formel I a und I b sind die Reste wie folgt definiert:

- M ist ein Übergangsmetall der Gruppen 7 bis 10 des Periodensystems der Elemente, vorzugsweise Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel oder Palladium und besonders bevorzugt Nickel.
- L¹ wird gewählt aus Phosphanen der Formel (R¹⁶)_xPH_{3-x} oder Aminen der Formel (R¹⁶)_xNH_{3-x}, wobei x eine ganze Zahl zwischen 0 und 3 bedeutet. Aber auch Ether (R¹⁶)₂O wie Diethylether oder Tetrahydrofuran, H₂O, Alkohole (R¹⁶)OH wie Methanol oder Ethanol, Pyridin, Pyridinderivate der Formel C₅H_{5-x}(R¹⁶)_xN, wie beispielsweise 2-Picolin, 3-Picolin, 4-Picolin, 2,3-Lutidin, 2,4-Lutidin, 2,5-Lutidin, 2,6-Lutidin oder 3,5-Lutidin, CO, C₁-C₁₂-Alkylnitrile oder C₆-C₁₄-Arylnitrile können gewählt werden, wie Acetonitril, Propionitril, Butyronitril oder Benzonitril. Weiterhin können einfach oder mehrfach ethylenisch ungesättigte Doppelbindungssysteme als Ligand L¹ dienen, wie Ethenyl, Propenyl, cis-2-Butenyl, trans-2-Butenyl, Cyclohexenyl oder Norbornenyl.
- L² wird ausgewählt aus
- Halogenidionen wie Fluorid, Chlorid, Bromid, oder Iodid, bevorzugt sind Chlorid und Bromid,
 - Amidionen (R¹⁶)_hNH_{2-h}, wobei h eine ganze Zahl zwischen 0 und 3 bedeutet,
 - C₁-C₆-Alkylanionen wie Me⁻, (C₂H₅)⁻, (C₃H₇)⁻, (n-C₄H₉)⁻, (tert.-C₄H₉)⁻ oder (C₆H₁₄)⁻;
 - Allylanionen oder Methallylanionen,
 - Benzylanionen oder
 - Arylanionen wie (C₆H₅)⁻.

In einer besonderen Ausführungsform sind L¹ und L² miteinander durch eine oder mehrere kovalente Bindungen verknüpft. Beispiele für solche Liganden sind 1,5-Cyclooctadienyl-Liganden ("COD"), 1,6-Cyclodocenyl-Liganden oder 1,5,9-all-trans-Cyclododecatrienyl-Liganden.

In einer weiteren besonderen Ausführung ist L¹ Tetramethylethylen-diamin, wobei nur ein Stickstoff mit dem Nickel koordiniert.

10

- E bedeutet Stickstoff, Phosphor, Arsen oder Antimon, wobei Stickstoff und Phosphor bevorzugt sind.
- X ausgewählt wird aus $-\text{SO}_3^-$, $-\text{O}-\text{PO}_3^{2-}$, $\text{NH}(\text{R}^{15})_2^+$, $\text{N}(\text{R}^{15})_3^+$ oder $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$, wobei n eine ganze Zahl zwischen 1 und 15 bedeutet, bevorzugt von 2 bis 10 und besonders bevorzugt von 3 bis 8.
- Y bedeutet Sauerstoff, Schwefel, $\text{N}-\text{R}^{10}$ oder $\text{P}-\text{R}^{10}$, wobei Sauerstoff und Schwefel bevorzugt sind;
- R^1 ausgewählt wird aus
- 10 - Wasserstoff,
 - C_1 - C_{12} -Alkylgruppen, unsubstituiert oder substituiert mit einer hydrophilen Gruppe X; Beispiele für unsubstituierte C_1 - C_{12} -Alkylgruppen sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, und n-Dodecyl; bevorzugt C_1 - C_6 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C_1 - C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl.
 - 15 Beispiele für die mit einer hydrophilen Gruppe X substituierten C_1 - C_{12} -Alkylgruppen sind $\text{CH}_2-\text{SO}_3^-$, $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3^-$, $-(\text{CH}_2)_{10}-\text{SO}_3^-$, $-(\text{CH}_2)_{12}-\text{SO}_3^-$, $-(\text{CH}_2)_{16}-\text{SO}_3^-$, $-(\text{CH}_2)_{18}-\text{SO}_3^-$, $-\text{CH}_2-\text{NMe}_3^+$, $-(\text{CH}_2)_{10}-\text{NMe}_3^+$, $-(\text{CH}_2)_{12}-\text{NMe}_3^+$, $-(\text{CH}_2)_{16}-\text{NMe}_3^+$, $-(\text{CH}_2)_{18}-\text{NMe}_3^+$, $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, $\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2-\text{OH}$, $\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_3-\text{OH}$, $\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_4-\text{OH}$, $\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_5-\text{OH}$, $\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_6-\text{OH}$, oder $\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_8-\text{OH}$;
 - 20 - C_7 - C_{13} -Aralkylresten, unsubstituiert oder substituiert mit einer hydrophilen Gruppe X, Beispiele für unsubstituierte Aralkylreste sind C_7 - bis C_{12} -Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenylpropyl, 2-Phenylpropyl, 3-Phenylpropyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenylbutyl, 2-Phenylbutyl, 3-Phenylbutyl und 4-Phenylbutyl, besonders bevorzugt Benzyl; bevorzugte Beispiele für die mit einer hydrophilen Gruppe X substituierten Aralkylreste sind meta-Benzylsulfonat, para-Benzylsulfonat, ortho- $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{Benzyl}$, meta- $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{Benzyl}$
 - 25
 - 30
 - 35
 - 40
 - 45

11

und para-HO(CH₂CH₂)_n-O-Benzyl, wobei n eine ganze Zahl zwischen 1 und 15 bedeutet, bevorzugt von 2 bis 10 und besonders bevorzugt von 3 bis 8.

- 5 - C₆-C₁₄-Arylgruppen, unsubstituiert oder substituiert mit einer hydrophilen Gruppe X. Beispiele für unsubstituierte C₆-C₁₄-Arylgruppen sind Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl. Beispiele für mit hydrophilen Gruppen X substituierte C₆-C₁₄-Arylgruppen sind meta-Benzosulfonat, ortho-Benzosulfonat, para-Benzosulfonat, α-(4-Naphthosulfonat), β-(4-Naphthosulfonat), ortho-HO(CH₂CH₂)_n-O-Phenyl, meta-HO(CH₂CH₂)_n-O-Phenyl und para-HO(CH₂CH₂)_n-O-Phenyl, wobei n eine ganze Zahl zwischen 1 und 15 bedeutet, bevorzugt von 2 bis 10 und besonders bevorzugt von 3 bis 8.

20 R² und R³ bedeuten:

- Wasserstoff,
- hydrophile Gruppen X,
- C₁-C₁₂-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, und n-Dodecyl; bevorzugt C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl,
- C₁-C₁₂-Alkylgruppen, die ihrerseits mit einer hydrophilen Gruppe X substituiert sind; beispielsweise CH₂-CH₂-SO₃⁻, -(CH₂)₁₀-SO₃⁻, -(CH₂)₁₂-SO₃⁻, -(CH₂)₁₆-SO₃⁻, -(CH₂)₁₈-SO₃⁻, -CH₂-NMe₃⁺, -(CH₂)₁₀-NMe₃⁺, -(CH₂)₁₂-NMe₃⁺, -(CH₂)₁₆-NMe₃⁺, -(CH₂)₁₈-NMe₃⁺, CH₂-(O-CH₂-CH₂)₂-OH, -CH₂-(O-CH₂-CH₂)₃-OH, CH₂-O-(CH₂-CH₂)₄-OH, -O-(CH₂-CH₂)₅-OH, CH₂-O-(CH₂-CH₂)₆-OH oder CH₂-O-(CH₂-CH₂)₈-OH

12

- C₁-C₁₂-Alkyl, ein- oder mehrfach gleich oder verschieden substituiert durch Halogene, C₁-C₁₂-Alkoxygruppen oder C₁-C₁₂-Thioethergruppen, wobei diese Gruppen wie oben definiert sind;
- 5 - C₇-C₁₃-Aralkyl, bevorzugt C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders
10 bevorzugt Benzyl,
- C₃-C₁₂-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cyclo-
15 heptyl;
- unter den substituierten Cycloalkylgruppen seien beispielhaft genannt: 2-Methylcyclopentyl, 3-Methylcyclopentyl, cis-2,4-Dimethylcyclopentyl, trans-2,4-Dimethylcyclopentyl, 2,2,4,4-Tetramethylcyclopentyl, 2-Methylcyclohexyl, 3-Methylcyclohexyl, 4-Methylcyclohexyl, cis-2,5-Dimethylcyclohexyl, trans-2,5-Dimethylcyclohexyl, 2,2,5,5-Tetramethylcyclohexyl, 2-Methoxycyclopentyl, 2-Methoxycyclohexyl, 3-Methoxycyclopentyl, 3-Methoxycyclohexyl, 2-Chlorcyclopentyl, 3-Chlorcyclopentyl, 2,4-Dichlorcyclopentyl, 2,2,4,4-Tetrachlorcyclopentyl, 2-Chlorcyclohexyl, 3-Chlorcyclohexyl, 4-Chlorcyclohexyl, 2,5-Dichlorcyclohexyl, 2,2,5,5-Tetrachlorcyclohexyl, 2-Thiomethylcyclopentyl, 2-Thiomethylcyclohexyl, 3-Thiomethylcyclopentyl, 3-Thiomethylcyclohexyl und weitere
20 Derivate;
- C₆-C₁₄-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;
- 35 - C₆-C₁₄-Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, substituiert durch eine oder mehrere
- 40 - C₁-C₁₂-Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, und n-Dodecyl; bevorzugt C₁-C₆-Alkyl wie
45 Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Bu-

13

- tyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- 5
- C₁-C₁₂-Alkylgruppen, die ihrerseits mit einer hydrophilen Gruppe X substituiert sind; beispielsweise -CH₂-CH₂-SO₃⁻, -(CH₂)₁₀-SO₃⁻, -(CH₂)₁₂-SO₃⁻,
 10 - (CH₂)₁₆-SO₃⁻, -(CH₂)₁₈-SO₃⁻, -CH₂-NMe₃⁺,
 - (CH₂)₁₀-NMe₃⁺, - (CH₂)₁₂-NMe₃⁺,
 - (CH₂)₁₆-NMe₃⁺, - (CH₂)₁₈-NMe₃⁺, -CH₂-(O-CH₂-CH₂)₂-OH,
 -CH₂-(O-CH₂-CH₂)₃-OH, -CH₂-O-(CH₂-CH₂)₄-OH,
 -O-(CH₂-CH₂)₅-OH,
 15 -CH₂-O-(CH₂-CH₂)₆-OH oder -CH₂-O-(CH₂-CH₂)₈-OH;
 - Halogene, wie Fluor, Chlor, Brom und Jod, wobei Chlor und Brom bevorzugt sind,
 - ein- oder mehrfach halogenierte C₁-C₁₂-Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl,
 20 Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl;
 - C₁-C₁₂-Alkoxygruppen, bevorzugt C₁-C₆-Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxo, iso-Pentoxo, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy;
 - Silyloxygruppen OSiR¹⁰R¹¹R¹², wobei R¹⁰ bis R¹² unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C₁-C₆-Alkylgruppen, Benzylresten und C₆-C₁₄-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyloxy-, Triethylsilyloxy-, Triisopropylsilyloxy-, Diethyliso-
 35 propylsilyloxy-, Dimethylthexylsilyloxy-, tert.-Butyldimethylsilyloxy-, tert.-Butyldiphenylsilyloxy-, Tribenzylsilyloxy-, Triphenylsilyloxy- und die Tripara-xylylsilyloxygruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilyloxygruppe und die tert.-Butyldimethylsilyloxygruppe;
 - oder Aminogruppen NR¹³R¹⁴, wobei R¹³ und R¹⁴ unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C₁-C₆-Alkylgruppen, Benzylgruppen und C₆-C₁₄-Arylgruppen ausgewählt sind, die einen gesättigten oder ungesättigten 5- bis
 40 10-gliedrigen Ring bilden können; bevorzugt sind die Dimethylamino-, die Diethylamino-, die Diisopropylamino-, die Methylphenylaminogruppe und die Diphenyl-
- 45

14

- laminogruppe. Beispiele für Aminogruppen mit gesättigten Ringen sind die *N*-Piperidylgruppe und die *N*-Pyrrolidinyllgruppe; Beispiele für Aminogruppen mit ungesättigten Ringen sind die *N*-Pyrrylgruppe, die *N*-Indolyllgruppe und die *N*-Carbazolyllgruppe;
- 5 - C₁-C₁₂-Alkoxygruppen, bevorzugt C₁-C₆-Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy, *n*-Propoxy, *iso*-Propoxy, *n*-Butoxy, *iso*-Butoxy, *sec.*-Butoxy, *tert.*-Butoxy, *n*-Pentoxo, *iso*-Pentoxo, *n*-Hexoxy und *iso*-Hexoxy, besonders
- 10 bevorzugt Methoxy, Ethoxy, *n*-Propoxy und *n*-Butoxy,
- Silyloxygruppen OSiR¹⁰R¹¹R¹², wobei R¹⁰ bis R¹² unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C₁-C₆-Alkylgruppen, Benzylresten und C₆-C₁₄-Aryllgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyloxy-,
- 15 Triethylsilyloxy-, Triisopropylsilyloxy-, Diethylisopropylsilyloxy-, Dimethylthexylsilyloxy-, *tert.*-Butyldimethylsilyloxy-, *tert.*-Butyldiphenylsilyloxy-, Tribenzylsilyloxy-, Triphenylsilyloxy- und die Tripara-xylylsilyloxygruppe; besonders bevorzugt sind
- 20 die Trimethylsilyloxygruppe und die *tert.*-Butyldimethylsilyloxygruppe;
- Halogene, wie Fluor, Chlor, Brom und Jod, wobei Chlor und Brom bevorzugt sind,
- oder Aminogruppen NR¹³R¹⁴, wobei R¹³ und R¹⁴ unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C₁-C₆-Alkylgruppen und C₆-C₁₄-Aryllgruppen ausgewählt sind, die einen gesättigten oder ungesättigten 5- bis 10-gliedrigen Ring bilden können; bevorzugt sind die Dimethylamino-, die Diethylamino-, die Diisopropylamino-, die
- 25 Methylphenylaminogruppe und die Diphenylaminogruppe.
- Beispiele für Aminogruppen mit gesättigten Ringen sind die *N*-Piperidylgruppe und die *N*-Pyrrolidinyllgruppe; Beispiele für Aminogruppen mit ungesättigten Ringen sind die *N*-Pyrrylgruppe, die *N*-Indolyllgruppe und die *N*-Carbazolyllgruppe;
- 30
- 35

wobei die Reste R² und R³ zusammen mit den C-Atomen des Stammkörpers einen 5 bis 8-gliedrigen Ring bilden können. Beispielsweise können R² und R³ zusammen sein: -(CH₂)₃- (Trimethylen), -(CH₂)₄-

40 (Tetramethylen), -(CH₂)₅- (Pentamethylen), -(CH₂)₆- (Hexamethylen), -CH₂-CH=CH-, -CH₂-CH=CH-CH₂-, -CH=CH-CH=CH-, -O-CH₂-O-, -O-CHMe-O-,

-O-CH-(C₆H₅)-O-, -O-CH₂-CH₂-O-, -O-CMe₂-O-, -NMe-CH₂-CH₂-NMe-, -NMe-CH₂-NMe- oder

45 -O-SiMe₂-O-.

15

und wobei mindestens ein Rest R^2 oder R^3 eine hydrophile Gruppe X trägt.

R^4 bis R^7 bedeuten:

- 5
- Wasserstoff,
 - hydrophile Gruppen X,
 - C_1 - C_{12} -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl,
 - 10 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, und n-Dodecyl; bevorzugt C_1 - C_6 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl,
 - 15 sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C_1 - C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl.
 - 20 - C_1 - C_{12} -Alkyl, ein- oder mehrfach gleich oder verschieden substituiert durch Halogene, C_1 - C_{12} -Alkoxygruppen oder C_1 - C_{12} -Thioethergruppen; wobei diese Gruppen wie oben spezifiziert sind;
 - 25 - C_1 - C_{12} -Alkylgruppen, die ihrerseits mit einer hydrophilen Gruppe X substituiert sind; beispielsweise $CH_2-CH_2-SO_3^-$, $-(CH_2)_{10}-SO_3^-$, $-(CH_2)_{12}-SO_3^-$, $-(CH_2)_{16}-SO_3^-$, $-(CH_2)_{18}-SO_3^-$, $-CH_2-NMe_3^+$, $-(CH_2)_{10}-NMe_3^+$, $-(CH_2)_{12}-NMe_3^+$,
 - 30 $-(CH_2)_{16}-NMe_3^+$, $-(CH_2)_{18}-NMe_3^+$, $-CH_2-(O-CH_2-CH_2)_2-OH$, $-CH_2-(O-CH_2-CH_2)_3-OH$, $-CH_2-O-(CH_2-CH_2)_4-OH$, $-O-(CH_2-CH_2)_5-OH$, $-CH_2-O-(CH_2-CH_2)_6-OH$ oder $-CH_2-O-(CH_2-CH_2)_8-OH$;
 - 35 - C_7 - C_{13} -Aralkyl, bevorzugt C_7 - bis C_{12} -Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl,
 - 40 - C_3 - C_{12} -Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
 - 45

16

- 5 - unter den substituierten Cycloalkylgruppen seien beispielsweise genannt: 2-Methylcyclopentyl, 3-Methylcyclopentyl, cis-2,4-Dimethylcyclopentyl, trans-2,4-Dimethylcyclopentyl, 2,2,4,4-Tetramethylcyclopentyl, 2-Methylcyclohexyl, 3-Methylcyclohexyl, 4-Methylcyclohexyl, cis-2,5-Dimethylcyclohexyl, trans-2,5-Dimethylcyclohexyl, 2,2,5,5-Tetramethylcyclohexyl, 2-Methoxycyclopentyl, 2-Methoxycyclohexyl, 3-Methoxycyclopentyl, 3-Methoxycyclohexyl, 2-Chlorcyclopentyl, 3-Chlorcyclopentyl, 2,4-Dichlorcyclopentyl, 2,2,4,4-Tetrachlorcyclopentyl, 2-Chlorcyclohexyl, 3-Chlorcyclohexyl, 4-Chlorcyclohexyl, 2,5-Dichlorcyclohexyl, 2,2,5,5-Tetrachlorcyclohexyl, 2-Thiomethylcyclopentyl, 2-Thiomethylcyclohexyl, 3-Thiomethylcyclopentyl, 3-Thiomethylcyclohexyl und weitere Derivate;
- 10 - C₆-C₁₄-Aryl, beispielsweise Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;
- 15 - C₆-C₁₄-Aryl wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, substituiert durch eine oder mehrere
- 20 - C₁-C₁₂-Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, und n-Dodecyl; bevorzugt C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders
- 25 bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- 30 - C₁-C₁₂-Alkylgruppen, die ihrerseits mit einer hydrophilen Gruppe X substituiert sind; beispielsweise CH₂-CH₂-SO₃⁻, -(CH₂)₁₀-SO₃⁻, -(CH₂)₁₂-SO₃⁻, -(CH₂)₁₆-SO₃⁻, -(CH₂)₁₈-SO₃⁻, -CH₂-NMe₃⁺, -(CH₂)₁₀-NMe₃⁺, -(CH₂)₁₂-NMe₃⁺, -(CH₂)₁₆-NMe₃⁺, -(CH₂)₁₈-NMe₃⁺, -CH₂-(O-CH₂-CH₂)₂-OH,
- 35
- 40
- 45

17

- CH₂-(O-CH₂-CH₂)₃-OH, -CH₂-O-(CH₂-CH₂)₄-OH,
 -O-(CH₂-CH₂)₅-OH,
 -CH₂-O-(CH₂-CH₂)₆-OH oder -CH₂-O-(CH₂-CH₂)₈-OH;
- 5 - Halogene, wie Fluor, Chlor, Brom und Jod, wobei Chlor und Brom bevorzugt sind,
 - NO₂-Gruppen,
 - hydrophile Gruppen X,
 - ein- oder mehrfach halogenierte C₁-C₁₂-Alkylgruppen wie Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl,
- 10 - Chlormethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Brommethyl, Dibrommethyl, Tribrommethyl, Pentafluorethyl, Perfluorpropyl und Perfluorbutyl, besonders bevorzugt sind Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl und Perfluorbutyl;
- 15 - C₁-C₁₂-Alkoxygruppen, bevorzugt C₁-C₆-Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxo, iso-Pentoxo, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy;
- 20 - Silyloxygruppen OSiR¹⁰R¹¹R¹², wobei R¹⁰ bis R¹² unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C₁-C₆-Alkylgruppen, Benzylresten und C₆-C₁₄-Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyloxy-, Triethylsilyloxy-, Triisopropylsilyloxy-, Diethylisopropylsilyloxy-, Dimethylthexylsilyloxy-, tert.-Butyldimethylsilyloxy-, tert.-Butyldiphenylsilyloxy-, Tribenzylsilyloxy-, Triphenylsilyloxy- und die Tripara-xylylsilyloxygruppe; besonders bevorzugt sind die Trimethylsilyloxygruppe und die tert.-Butyldimethylsilyloxygruppe;
- 25 - oder Aminogruppen NR¹³R¹⁴, wobei R¹³ und R¹⁴ unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C₁-C₆-Alkylgruppen, Benzylgruppen und C₆-C₁₄-Arylgruppen ausgewählt sind, die einen gesättigten oder ungesättigten 5- bis
- 30 - 10-gliedrigen Ring bilden können; bevorzugt sind die Dimethylamino-, die Diethylamino-, die Diisopropylamino-, die Methylphenylaminogruppe und die Diphenylaminogruppe. Beispiele für Aminogruppen mit gesättigten Ringen sind die N-Piperidylgruppe und die N-Pyrrolidinyllgruppe; Beispiele für Aminogruppen mit ungesättigten Ringen sind die N-Pyrrylgruppe, die N-Indolylgruppe und die N-Carbazolylgruppe;
- 35 - C₁-C₁₂-Alkoxygruppen, bevorzugt C₁-C₆-Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxo, iso-Pentoxo, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy,
- 40 - C₁-C₁₂-Alkoxygruppen, bevorzugt C₁-C₆-Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxo, iso-Pentoxo, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy,
- 45 - C₁-C₁₂-Alkoxygruppen, bevorzugt C₁-C₆-Alkoxygruppen wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxo, iso-Pentoxo, n-Hexoxy und iso-Hexoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy und n-Butoxy,

18

- Silyloxygruppen $\text{OSiR}^{10}\text{R}^{11}\text{R}^{12}$, wobei R^{10} bis R^{12} unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkylgruppen, Benzylresten und C_6 - C_{14} -Arylgruppen ausgewählt sind; bevorzugt sind die Trimethylsilyloxy-,
 5 Triethylsilyloxy-, Triisopropylsilyloxy-, Diethylisopropylsilyloxy-, Dimethylhexylsilyloxy-, tert.-Butyldimethylsilyloxy-, tert.-Butyldiphenylsilyloxy-, Tribenzylsilyloxy-, Triphenylsilyloxy- und die Tripara-xylylsilyloxygruppe; besonders bevorzugt sind
 10 die Trimethylsilyloxygruppe und die tert.-Butyldimethylsilyloxygruppe;
- Halogene, wie Fluor, Chlor, Brom und Jod, wobei Chlor und Brom bevorzugt sind,
- NO_2 -Gruppen
- oder Aminogruppen $\text{NR}^{13}\text{R}^{14}$, wobei R^{13} und R^{14} unabhängig voneinander aus Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkylgruppen und C_6 - C_{14} -Arylgruppen ausgewählt sind, die einen gesättigten oder ungesättigten 5- bis 10-gliedrigen
 15 Ring bilden können; bevorzugt sind die Dimethylamino-, die Diethylamino-, die Diisopropylamino-, die Methylphenylaminogruppe und die Diphenylaminogruppe. Beispiele für Aminogruppen mit gesättigten Ringen
 20 sind die *N*-Piperidylgruppe und die *N*-Pyrrolidinylgruppe; Beispiele für Aminogruppen mit ungesättigten
 25 Ringen sind die *N*-Pyrrolgruppe, die *N*-Indolylgruppe und die *N*-Carbazolylgruppe;

wobei jeweils zwei benachbarte Reste R^4 bis R^7 zusammen mit den C-Atomen des Stammaromaten einen 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden
 30 können, der weitere Substituenten Z tragen kann. Beispielsweise können R^4 und R^5 zusammen sein: $-(\text{CH}_2)_3-$ (Trimethylen), $-(\text{CH}_2)_4-$ (Tetramethylen), $-(\text{CH}_2)_5-$ (Pentamethylen), $-(\text{CH}_2)_6-$ (Hexamethylen), $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$,
 35 $-\text{O}-\text{CHMe}-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CH}-(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{O}-\text{CMe}_2-\text{O}-$,
 $-\text{NMe}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NMe}-$, $-\text{NMe}-\text{CH}_2-\text{NMe}-$ oder $-\text{O}-\text{SiMe}_2-\text{O}-$.

R^8 und R^9 werden gewählt aus:

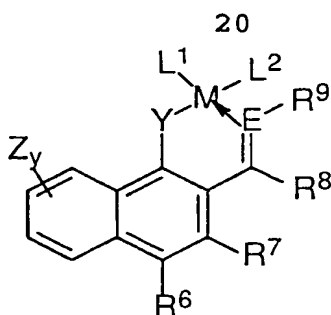
- C_1 - C_{12} -Alkylgruppen, unsubstituiert oder substituiert
 40 mit einer hydrophilen Gruppe X; Beispiele für unsubstituierte C_1 - C_{12} -Alkylgruppen sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, iso-Heptyl,
 45 n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, und n-Dodecyl; bevorzugt C_1 - C_6 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl,

19

- n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl.
- Beispiele für die mit einer hydrophilen Gruppe X substituierten C₁-C₁₂-Alkylgruppen sind CH₂-SO₃⁻, CH₂-CH₂-SO₃⁻, -(CH₂)₁₀-SO₃⁻, -(CH₂)₁₂-SO₃⁻, -(CH₂)₁₆-SO₃⁻, -(CH₂)₁₈-SO₃⁻, -CH₂-NMe₃⁺, -(CH₂)₁₀-NMe₃⁺, -(CH₂)₁₂-NMe₃⁺, -(CH₂)₁₆-NMe₃⁺, -(CH₂)₁₈-NMe₃⁺, -CH₂-O-CH₂-CH₂-OH, -CH₂-O-(CH₂-CH₂)₂-OH, CH₂-O-(CH₂-CH₂)₃-OH, -CH₂-O-(CH₂-CH₂)₄-OH, -CH₂-O-(CH₂-CH₂)₅-OH, -CH₂-O-(CH₂-CH₂)₆-OH, oder -CH₂-O-(CH₂-CH₂)₈-OH;
- C₇-C₁₃-Aralkylresten, unsubstituiert oder substituiert mit einer hydrophilen Gruppe X, Beispiele für unsubstituierte Aralkylreste sind C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenylpropyl, 2-Phenylpropyl, 3-Phenylpropyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenylbutyl, 2-Phenylbutyl, 3-Phenylbutyl und 4-Phenylbutyl, besonders bevorzugt Benzyl; bevorzugte Beispiele für die mit einer hydrophilen Gruppe X substituierten Aralkylreste sind meta-Benzylsulfonat, para-Benzylsulfonat, ortho-HO(CH₂CH₂)_n-O-Benzyl, meta-HO(CH₂CH₂)_n-O-Benzyl und para-HO(CH₂CH₂)_n-O-Benzyl, wobei n eine ganze Zahl zwischen 1 und 15 bedeutet, bevorzugt von 2 bis 10 und besonders bevorzugt von 3 bis 8.
- C₆-C₁₄-Arylgruppen, unsubstituiert oder substituiert mit einer hydrophilen Gruppe X. Beispiele für unsubstituierte C₆-C₁₄-Arylgruppen sind Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl. Beispiele für mit hydrophilen Gruppen X substituierte C₆-C₁₄-Arylgruppen sind meta-Benzosulfonat, ortho-Benzosulfonat, para-Benzosulfonat, α-(4-Naphthosulfonat), β-(4-Naphthosulfonat), ortho-HO(CH₂CH₂)_n-O-Phenyl, meta-HO(CH₂CH₂)_n-O-Phenyl und para-HO(CH₂CH₂)_n-O-Phenyl, wobei n eine ganze Zahl zwischen 1 und 15 bedeutet, bevorzugt von 2 bis 10 und besonders bevorzugt von 3 bis 8.

In einer besonderen Ausführungsform des Verfahrens werden Komplexe der allgemeinen Formel I b' verwendet.

5



1b'

10 Dabei können die Substituenten Z gleich oder verschieden sein,
und sie werden ausgewählt aus den folgenden Gruppen:

- Wasserstoff,
- Halogen wie Fluor, Chlor, Brom und Iod, bevorzugt Fluor oder
- 15 Chlor;
- C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- Hydrophile Gruppen X, wobei X wie oben definiert ist,
- NO₂,
- 20 - C₁-C₄-Alkoxy wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, n-Butoxy und tert.-Butoxy.

Dabei können ein oder mehrere Reste R⁴ bis R⁹ gleiche oder verschiedene hydrophile Gruppe X tragen. Bevorzugt sind dabei solche

25 Ausführungsformen des Verfahrens, in denen mindestens ein oder mehrere Reste R⁴ bis R⁹ eine hydrophile Gruppe X trägt.

R¹⁰ bis R¹⁵ werden unabhängig voneinander ausgewählt aus

- 30 - Wasserstoff,
- C₁-C₂₀-Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Octyl, n-Nonyl, iso-Nonyl, n-Decyl, iso-Decyl, n-Undecyl, iso-Undecyl, n-Dodecyl, iso-Dodecyl, n-Tetradecyl, n-hexadecyl, n-octadecyl und n-Eicosyl; besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
- 35 - mit O(C₁-C₆-Alkyl) oder N(C₁-C₆-Alkyl)₂-Resten substituierte C₁-C₂₀-Alkylgruppen, wie beispielsweise CH₂-CH₂-OCH₃ oder CH₂-CH₂-NMe₂;
- 40
- 45

21

- C₃-C₁₂-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;
- C₇-C₁₃-Aralkylresten, bevorzugt C₇- bis C₁₂-Phenylalkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenylpropyl, 2-Phenylpropyl, 3-Phenylpropyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenylbutyl, 2-Phenylbutyl, 3-Phenylbutyl und 4-Phenylbutyl, besonders bevorzugt Benzyl;
- C₆-C₁₄-Arylgruppen, wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl;

wobei jeweils zwei benachbarte Reste R¹⁰ bis R¹⁵ zusammen mit dem betreffenden Heteroatom einen 5 bis 8-gliedrigen Ring bilden können. Beispielsweise können R¹⁰ und R¹¹ zusammen sein: -(CH₂)₃- (Trimethylen), -(CH₂)₄- (Tetramethylen), -(CH₂)₅- (Pentamethylen), -(CH₂)₆- (Hexamethylen), -CH₂-CH=CH-, -CH₂-CH=CH-CH₂-, -CH=CH-CH=CH-, -O-CH₂-O-, -O-CHMe-O-, -O-CH-(C₆H₅)-O-, -O-CH₂-CH₂-O-, -O-CMe₂-O-, -NMe-CH₂-CH₂-NMe-, -NMe-CH₂-NMe- oder -O-SiMe₂-O-;

- R¹⁶ sind gleich oder verschieden und werden gewählt aus
- Wasserstoff,
 - C₁-C₂₀-Alkylgruppen, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Octyl, n-Nonyl, iso-Nonyl, n-Decyl, iso-Decyl, n-Undecyl, iso-Undecyl, n-Dodecyl, iso-Dodecyl, n-Tetradecyl, n-hexadecyl, n-octadecyl und n-Eicosyl; besonders bevorzugt C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl;
 - mit O(C₁-C₆-Alkyl) oder N(C₁-C₆-Alkyl)₂-Resten substituierte C₁-C₂₀-Alkylgruppen, wie beispielsweise CH₂-CH₂-OCH₃ oder CH₂-CH₂-NMe₂;
 - C₃-C₁₂-Cycloalkyl wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl;

22

- C₇-C₁₃-Aralkylresten, bevorzugt C₇- bis C₁₂-Phenyl-alkyl wie Benzyl, 1-Phenethyl, 2-Phenethyl, 1-Phenyl-propyl, 2-Phenyl-propyl, 3-Phenyl-propyl, Neophyl (1-Methyl-1-phenylethyl), 1-Phenyl-butyl, 2-Phenyl-butyl, 3-Phenyl-butyl und 4-Phenyl-butyl, besonders bevorzugt Benzyl;
 - C₆-C₁₄-Arylgruppen, wie Phenyl, 1-Naphthyl, 2-Naphthyl, 1-Anthryl, 2-Anthryl, 9-Anthryl, 1-Phenanthryl, 2-Phenanthryl, 3-Phenanthryl, 4-Phenanthryl und 9-Phenanthryl, bevorzugt Phenyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl, besonders bevorzugt Phenyl; unsubstituiert oder substituiert mit einer hydrophilen Gruppe X.
- 15 Für Verbindungen der allgemeinen Formel I a oder I b mit ionischen hydrophilen Gruppen sind Gegenionen zum Ausgleich der elektrischen Ladung erforderlich. Zum elektrostatischen Ausgleich negativer Ladungen wie -SO₃⁻ oder -O-PO₃²⁻ haben sich die Kationen der Alkalimetalle wie Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺ und Cs⁺ bewährt, wobei Na⁺ und K⁺ wegen ihres niedrigeren Preises bevorzugt sind. Geeignet sind weiterhin Ammoniumsalze mit Kationen der allgemeinen Formel NR¹⁵₂H_{4-z}, wobei R¹⁵ wie oben beschrieben definiert ist und z eine ganze Zahl von 0 bis 4 ist. Besonders bevorzugte Ammoniumionen sind [NH₄]⁺, [NEt₂H₂]⁺, [NMe₄]⁺, [HN(n-C₄H₉)₃]⁺, [N(n-C₄H₉)₄]⁺, [n-C₁₆H₃₃NMe₃]⁺ und [C₆H₅-NHMe₂]⁺.

Zum elektrostatischen Ausgleich positiver Ladungen wie NH(R¹⁵)₂⁺ oder N(R¹⁵)₃⁺ hat sich eine Vielzahl von Anionen bewährt. Beispielsweise seien genannt: Halogenide wie Fluorid, Chlorid, Bromid oder Iodid; außerdem Hydrogensulfat, Triflat CF₃SO₃⁻, Acetat, BF₄⁻, [B(C₆H₅)₄]⁻, [B(C₆F₅)₄]⁻ oder PF₆⁻ oder SbF₆⁻, wobei Chlorid und Hydrogensulfat bevorzugt sind.

Es ist auch möglich, dass der Komplex gemäß Formel I a oder I b zwei verschiedene hydrophile Gruppen trägt, und zwar eine anionische Gruppe, ausgewählt aus -SO₃⁻ oder -O-PO₃²⁻, und eine kationische Gruppe, ausgewählt aus NH(R¹⁵)₂⁺ oder N(R¹⁵)₃⁺, so dass der zwitterionische Komplex elektrisch neutral ist.

Ausgewählte, ganz besonders bevorzugte Verbindungen der Formel Ia sind:

Na⁺ [Ni(Ph)PPh₃(κ²P, OPh₂PC(SO₃⁻)=C(-O)(p-MeC₆H₄))] (Formel I a.1, s. Arbeitsbeispiel))

23

$[\text{n-C}_{16}\text{H}_{33}\text{NMe}_3]^+ [\text{Ni}(\text{Ph})\text{PPh}_3(\kappa^2\text{P}, \text{OPh}_2\text{PC}(\text{SO}_3^-)=\text{C}(-\text{O})(\text{p-MeC}_6\text{H}_4))] \text{ (Formel I a.2, s. Arbeitsbeispiel)}$

$\text{Na}^+ [\text{Ni}(\text{Ph})\text{PPh}_3(\kappa^2\text{P}, \text{O}(\text{o-MeC}_6\text{H}_4)_2\text{PC}(\text{SO}_3^-)=\text{C}(-\text{O})(\text{p-MeC}_6\text{H}_4))]$

5

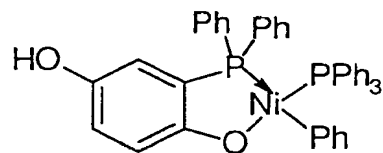
$[\text{n-C}_{16}\text{H}_{33}\text{NMe}_3]^+ [\text{Ni}(\text{Ph})\text{PPh}_3(\kappa^2\text{P}, \text{OPh}_2\text{PC}(\text{SO}_3^-)=\text{C}(-\text{O})(\text{p-MeC}_6\text{H}_4))]$

$\text{Na}^+ [\text{Ni}(\text{Ph})\text{PPh}_3(\kappa^2\text{P}, \text{OPh}_2\text{PC}(\text{SO}_3^-)=\text{C}(-\text{O})(\text{p-MeC}_6\text{H}_4))]$

10 mit Me = Methyl und Ph = Phenyl,

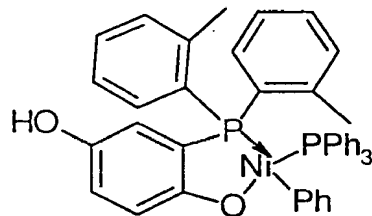
sowie die unten abgebildeten Verbindungen der Formeln Ia.3 bis Ia.10:

15



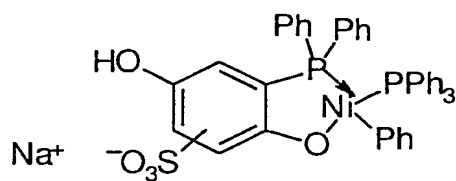
Ia.3

20



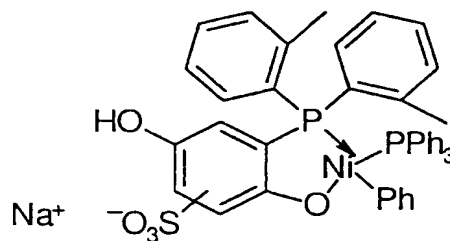
Ia.4

25



Ia.5

30

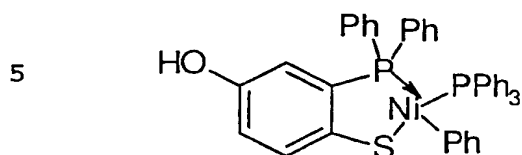


Ia.6

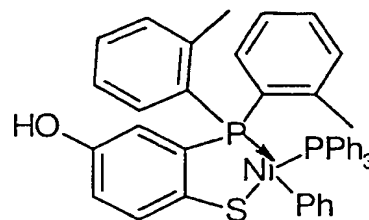
35

40

45

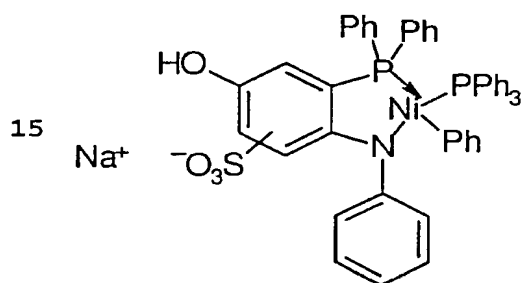


I a.7

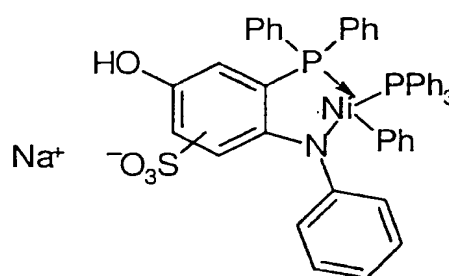


I a.8

10



I a.9



I a.10

20

Ausgewählte, ganz besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I
25 b sind:

[O-3,5-I₂C₆H₂-O-C(H)-N=C2,6(i-C₃H₇)₂C₆H₃] Ni(C₆H₅)(PPh₃) (Formel I
b.1, s. Arbeitsbeispiel)

30 [O-3,5-I₂C₆H₂-O-CMe-N=C2,6(i-C₃H₇)₂C₆H₃] Ni(C₆H₅)(PPh₃)

[O-3-(9-Anthracenyl)C₆H₃-O-C(H)-N=C2,6(i-C₃H₇)₂C₆H₃] Ni(C₆H₅)(PPh₃)

[O-3-(9-Anthracenyl)-5-NO₂-C₆H₂-O-C(H)-N=C2,6(i-C₃H₇)₂C₆H₃] Ni(C₆H₅)
35 (PPh₃)

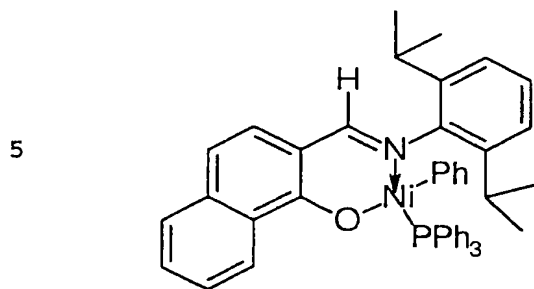
Na⁺ [O-3-(9-Anthracenyl)-5-(SO₃⁻)-C₆H₂-O-C(H)-N=C2,6(i-C₃H₇)₂C₆H₃] Ni
(C₆H₅)(PPh₃)

40 [O-3-(9-Anthracenyl)-5-I-C₆H₂-O-C(H)-N=C2,6(i-C₃H₇)₂C₆H₃] Ni(C₆H₅)
(PPh₃)

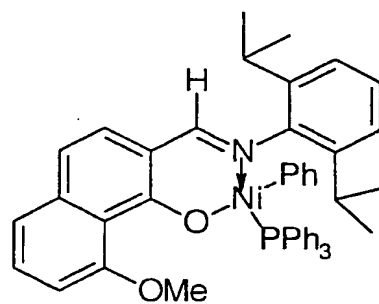
sowie die unten abgebildeten Verbindungen der Formeln Ib'.1 bis
Ib'.10.

45

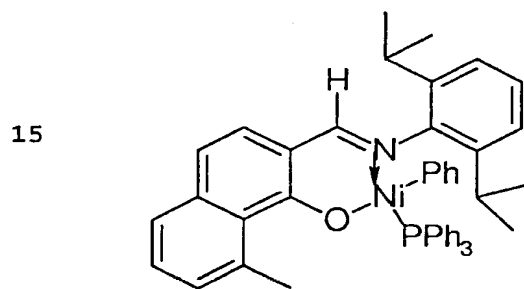
25



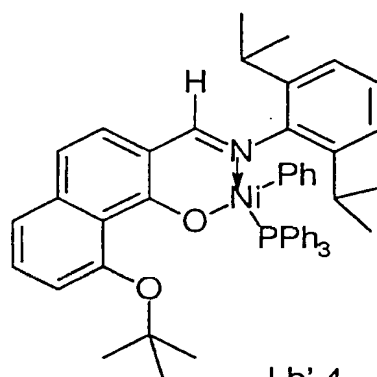
I b'.1



I b'.2



I b'.3



I b'.4

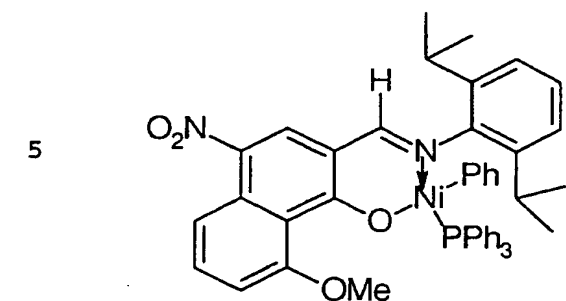
25

30

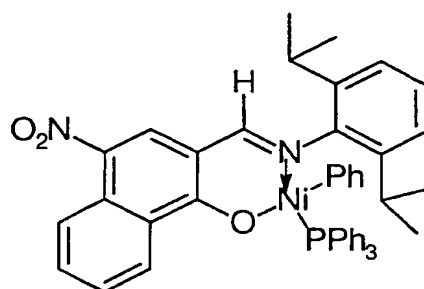
35

40

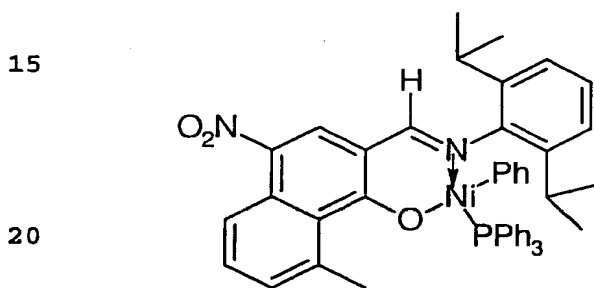
45



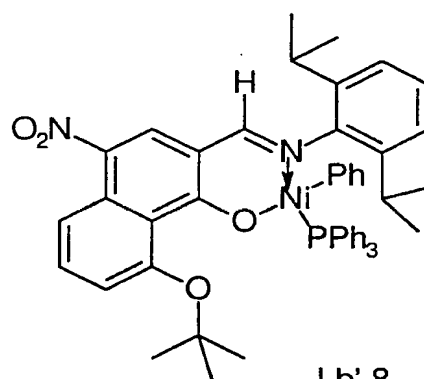
I b'.5



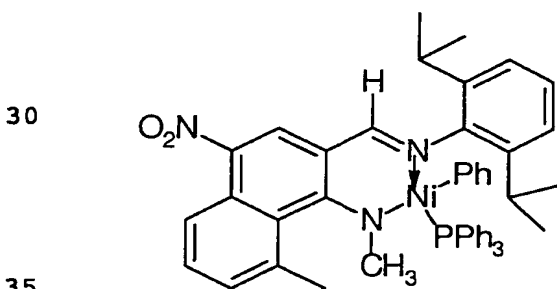
I b'.6



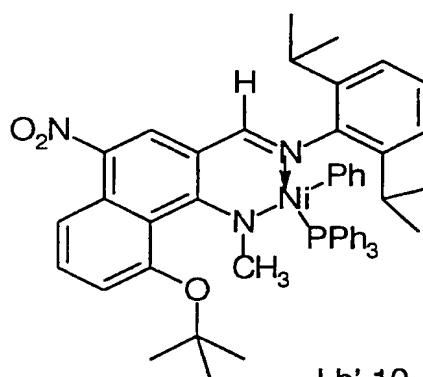
I b'.7



I b'.8



I b'.9



I b'.10

40 Die Synthese der Komplexe der allgemeinen Formel I a und I b ist an sich bekannt. Synthesevorschriften für Komplexe der Formel I a finden sich in EP-A 0 046 331, EP-A 0 046 328 und EP-A 0 052 929. Vorschriften für die Synthese von Komplexen der Formel I b finden sich in den Anmeldungen WO 98/30609 und WO 98/42664 und in der

45 Publikation von C. Wang et al., *Organometallics* 1998, 17, 3149. Die Sulfonierungen wurden stets nach der von N. A. Nesmeyanov et al. in *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 1963, 151, 856 beschriebenen Rezeptur

27

durchgeführt. Bei der Nomenklatur der Verbindungen der allgemeinen Formel I b wird die Nomenklatur analog zu WO 98/42664 verwendet.

- 5 Die Verbindungen I a und I b können in einem Verhältnis von 0 : 100 bis 100 : 0 mol-% eingesetzt werden. Bevorzugte Ausführungsformen sind 0 : 100 mol-%, 10 : 90 mol-%, 50 : 50 mol-%, 90 : 10 mol-% und 100 : 0 mol-%.
- 10 Zahlreiche Komplexe der allgemeinen Formel I a oder b sind für sich polymerisationsinaktiv. Sie benötigen einen Aktivator, der nach gängiger Vorstellung den Liganden L^1 abstrahiert. Bei dem Aktivator kann es sich um Olefinkomplexe des Rhodiums oder Nickels handeln.
- 15 Bevorzugte, kommerziell bei Aldrich erhältliche Nickel-(Olefin)_y-Komplexe sind $Ni(C_2H_4)_3$, $Ni(1,5\text{-Cyclooctadien})_2$ "Ni(COD)₂", $Ni(1,6\text{-Cyclododecadien})_2$, oder $Ni(1,5,9\text{-all-trans-Cyclododecatrien})_2$. Besonders bevorzugt ist $Ni(COD)_2$.
- 20 Besonders geeignet sind gemischte Ethylen/1,3-Dicarbonylkomplexe des Rhodiums, beispielsweise Rhodium-Acetylacetonat-Ethylen $Rh(acac)(CH_2=CH_2)_2$, Rhodium-Benzoylacetonat-Ethylen $Rh(C_6H_5-CO-CH-CO-CH_3)(CH_2=CH_2)_2$ oder $Rh(C_6H_5-CO-CH-CO-C_6H_5)(CH_2=CH_2)_2$. Am besten
- 25 geeignet ist $Rh(acac)(CH_2=CH_2)_2$. Diese Verbindung lässt sich nach der Rezeptur von R. Cramer aus *Inorg. Synth.* 1974, 15, 14 synthetisieren.
- Einige Komplexe der allgemeinen Formel I a oder b lassen sich
- 30 durch Ethylen aktivieren. Die Leichtigkeit der Aktivierungsreaktion hängt entscheidend von der Natur des Liganden L^1 ab. So konnte gezeigt werden, dass für den Fall, dass L^1 ein Tetramethylethyldiamin-Ligand ist, kein Aktivator erforderlich ist.
- 35 Die Polymerisation der 1-Olefine unter Verwendung der erfindungsgemäßen Metallkomplexe kann in an sich bekannter Weise durchgeführt werden.
- Dabei ist die Reihenfolge der Zugabe der Reagenzien bei der
- 40 Polymerisation unkritisch. So kann zunächst gasförmiges Monomer auf das Lösemittel aufgepresst bzw. flüssiges Monomer zudosiert werden, und anschließend wird der Katalysator zugegeben. Man kann aber auch die Katalysatorlösung zunächst mit weiterem Lösemittel verdünnen und anschließend Monomer zugeben.

Die eigentliche Polymerisation läuft üblicherweise bei einem Mindestdruck von 1 bar, unterhalb dieses Druckes ist die Polymerisationsgeschwindigkeit zu gering. Bevorzugt sind 2 bar und besonders bevorzugt ist ein Mindestdruck von 10 bar.

5

Als maximaler Druck sind 4000 bar zu nennen; bei höheren Drücken sind die Anforderungen an das Material des Polymerisationsreaktors sehr hoch, und der Prozess wird unwirtschaftlich. Bevorzugt sind 100 bar und besonders bevorzugt sind 50 bar.

10

Die Polymerisationstemperatur lässt sich in einem weiten Bereich variieren. Als Mindesttemperatur sind 10°C zu nennen, da bei tiefen Temperaturen die Polymerisationsgeschwindigkeit zurückgeht. Bevorzugt ist eine Mindesttemperatur von 40°C und besonders bevorzugt sind 65°C. Als maximale sinnvolle Temperatur sind 350°C zu nennen und bevorzugt 150°C, besonders bevorzugt sind 100°C.

15

Vor der Polymerisation werden die Komplexe in einem organischen Lösemittel oder in Wasser gelöst. Durch mehrminütiges Rühren oder Schütteln wird gewährleistet, dass die Lösung klar ist. Dabei kann - je nach Löslichkeit der betreffenden Struktur - die Rührzeit zwischen 1 und 100 Minuten betragen.

20

Gleichzeitig wird der Aktivator, sofern er notwendig ist, in einer zweiten Portion desselben Lösemittels oder aber in Aceton gelöst.

25

Als organische Lösemittel eignen sich aromatische Lösemittel wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol, ortho-Xylol, meta-Xylol und para-Xylol sowie Mischungen derselben. Des weiteren eignen sich cyclische Ether wie Tetrahydrofuran und Dioxan oder acyclische Ether wie Diethylether, Di-n-butylether, Di-isopropylether oder 1,2-Dimethoxyethan. Auch Ketone wie Aceton, Methylethylketon oder Diisobutylketon sind geeignet, desgleichen Amide wie Dimethylformamid oder Dimethylacetamid. Weiterhin sind Gemische dieser Lösemittel untereinander geeignet sowie Gemische dieser Lösemittel mit Wasser oder Alkoholen wie Methanol oder Ethanol.

30

35

Bevorzugt sind Aceton und Wasser sowie Mischungen aus Aceton und Wasser, wobei das Mischungsverhältnis beliebig ist.

40

Die Menge des Lösemittels ist ebenfalls unkritisch, es muss jedoch gewährleistet sein, dass sich der Komplex und der Aktivator vollständig lösen können, andernfalls ist mit Aktivitätseinbußen zu rechnen. Der Lösungsvorgang kann gegebenenfalls durch Ultraschallbehandlung beschleunigt werden.

45

29

Der optional zuzugebende Emulgator kann in einer dritten Portion des Lösemittels oder auch zusammen mit dem Komplex gelöst werden.

- Dabei wird die Menge des Emulgators so gewählt, dass das Masse-
5 verhältnis zwischen Monomer und Emulgator größer als 1 ist, bevorzugt größer als 10 und besonders bevorzugt größer als 20. Dabei ist es umso günstiger, je weniger Emulgator verwendet werden muss.
- 10 Die Komplexe der Formel I a und I b können für sich als Emulgatoren wirken. Die Aktivität in der Polymerisation wird jedoch deutlich gesteigert, wenn ein zusätzlicher Emulgator zugegeben wird. Dieser Emulgator kann nichtionischer oder ionischer Natur sein.
- 15 Gebräuchliche nichtionische Emulgatoren sind z.B. ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄-C₁₂) sowie ethoxylierte Fettalkohole (EO-Grad: 3 bis 80; Alkylrest: C₈-C₃₆). Beispiele hierfür sind die Lutensol[®]-Marken der BASF AG oder die Triton[®]-Marken der Union Carbide.
- 20 Übliche anionische Emulgatoren sind z.B. Alkalimetall- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C₈ bis C₁₂), von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter Alkanole (EO-Grad: 4 bis 30, Alkylrest: C₁₂-C₁₈) und ethoxylierter Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄-C₁₂), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C₁₂-C₁₈) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C₉-C₁₈).
- Geeignete kationische Emulgatoren sind in der Regel einen C₆-C₁₈-Alkyl-, -Aralkyl- oder heterocyclischen Rest aufweisende primäre, sekundäre, tertiäre oder quartäre Ammoniumsalze, Alkanolammoniumsalze, Pyridiniumsalze, Imidazoliniumsalze, Oxazoliniumsalze, Morphiniumsalze, Thiazoliniumsalze sowie Salze von Aminoxiden, Chinoliniumsalze, Isochinoliniumsalze, Tropyliumsalze, Sulfoniumsalze und Phosphoniumsalze. Beispielhaft genannt seien
30 Dodecylammoniumacetat oder das entsprechende Hydrochlorid, die Chloride oder Acetate der verschiedenen 2-(N,N,N-Trimethylammonium)ethylparaffinsäureester, N-Cetylpyridiniumchlorid, N-Laurylpyridiniumsulfat sowie N-Cetyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid, N-Dodecyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid, N,N-Distearyl-N,N-dimethylammoniumchlorid sowie das Gemini-Tensid N,N'-(Lauryldimethyl)ethyldiamindibromid. Zahlreiche weitere Beispiele finden
40 sich in H. Stache, *Tensid-Taschenbuch*, Carl-Hanser-Verlag, München, Wien, 1981 und in McCutcheon's, *Emulsifiers & Detergents*, MC Publishing Company, Glen Rock, 1989.
- 45 Anschließend werden die Komponenten - Komplex in Lösung, optional die Lösung des Emulgators und optional die Lösung des Aktivators in den Polymerisationsreaktor gegeben. Als Polymerisationsreaktor

haben sich gerührte Kessel und Autoklaven sowie Rohrreaktoren als brauchbar erwiesen, wobei die Rohrreaktoren als Schlaufenreaktor ausgeführt werden können.

- 5 Das oder die zu polymerisierenden Monomere werden in dem Polymerisationsmedium gemischt. Dabei können als Polymerisationsmedium Wasser oder Gemische von Wasser mit den oben aufgeführten Löse-
- 10 mischung, bevorzugt mindestens 90 Vol.-% und besonders bevorzugt mindestens 95 Vol.-%.

- Die Lösungen des Komplexes, gegebenenfalls des Aktivators und gegebenenfalls des Emulgators werden mit dem Gemisch aus Monomer
- 15 und wässrigem Polymerisationsmedium vereinigt. Die Reihenfolge der Zugabe der verschiedenen Komponenten ist an sich unkritisch. Es ist jedoch erforderlich, dass die Vereinigung der Komponenten so schnell erfolgt, dass keine Kristallisation von intermediär eventuell auftretenden schwer löslichen Komplexverbindungen er-
- 20 folgt.

- Als Polymerisationsverfahren sind grundsätzlich kontinuierliche und diskontinuierliche Verfahren geeignet. Bevorzugt sind halb-
- 25 Vermischen aller Komponenten Monomer oder Monomerengemische im Verlauf der Polymerisation nachdosiert werden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden zunächst wässrige Polymerdispersionen erhalten.

- 30 Die mittleren Teilchendurchmesser der Polymerpartikel in den erfindungsgemäßen Dispersionen betragen zwischen 10 und 1000 nm, bevorzugt zwischen 50 und 500 nm und besonders bevorzugt zwischen 70 und 350 nm. Die Verteilung der Teilchendurchmesser kann, muss
- 35 aber nicht sehr einheitlich sein. Für manche Anwendungen, insbesondere für solche mit hohen Feststoffanteilen (> 55%), sind breite oder bimodale Verteilungen sogar bevorzugt.

- Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Polymere wei-
- 40 sen technisch interessante Eigenschaften auf. Im Falle von Polyethylen weisen sie einen hohen Grad der Kristallinität auf, was beispielsweise durch die Anzahl der Verzweigungen nachgewiesen werden kann. Man findet weniger als 40 Verzweigungen, bevorzugt weniger als 20 Verzweigungen pro 1000 C-Atomen des Polymers und
- 45 besonders bevorzugt weniger als 10 Verzweigungen, bestimmt durch ^1H -NMR und ^{13}C -NMR-Spektroskopie.

Die Schmelzenthalpien der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polyethylene sind größer 100 J/g, bevorzugt größer 140 und besonders bevorzugt größer als 180 J/g, gemessen durch DSC.

5

Die Molekulargewichtsverteilungen der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Polyethylene sind eng, d.h. die Q-Werte liegen zwischen 1,1 und 3,5 und bevorzugt zwischen 1,5 und 3,1.

- 10 Vorteilhaft an den erfindungsgemäßen Dispersionen ist neben dem günstigen Preis aufgrund der billigen Monomeren und Verfahren, dass sie witterungsstabiler als Dispersionen von Polybutadien oder Butadiencopolymeren sind. Gegenüber Dispersionen von Polymeren mit Acrylaten oder Methacrylaten als Hauptmonomer ist die ge-
15 ringere Neigung zum Verseifen als vorteilhaft zu nennen. Weiterhin ist von Vorteil, dass die meisten Olefine leichtflüchtig sind und sich nicht polymerisierte Restmonomere leicht entfernen lassen. Schließlich ist von Vorteil, dass während der Polymerisation keine Molmassenregler wie beispielsweise tert.-Dodecylmercaptan
20 zugegeben werden müssen, die einerseits schlecht abgetrennt werden können, andererseits aber unangenehm riechen.

- Aus den zunächst erhaltenen wässrigen Dispersionen lassen sich durch Entfernen des Wassers und gegebenenfalls des oder der orga-
25 nischen Lösemittel die Polymerpartikel als solche erhalten. Zur Entfernung des Wassers und gegebenenfalls des oder der organischen Lösemittel sind zahlreiche gängigen Verfahren geeignet, beispielsweise Filtrieren, Sprühtrocknen oder Verdampfen. Die so erhaltenen Polymere haben eine gute Morphologie und eine hohe
30 Schüttdichte.

- Die Teilchengröße lassen sich mit Lichtstreuemethoden bestimmen. Einen Überblick findet man in D. Distler (Herausgeber) "Wässrige Polymerdispersionen", Wiley-VCH Verlag, 1. Auflage, 1999, Kapitel
35 4.

- Die erfindungsgemäßen Dispersionen lassen sich in zahlreichen Anwendungen vorteilhaft verwenden, wie beispielsweise Papieranwendungen wie Papierstreicherei oder Oberflächenleimung, weiterhin
40 Anstrichen und Lacken, Bauchemikalien, Klebstoffe, Formschäume, Textil- und Lederapplikationen, Teppichrückenbeschichtungen, Matratzen oder pharmazeutischen Anwendungen.

- Unter Papierstreicherei versteht man das Beschichten der Papieroberfläche mit wässrigen pigmentierten Dispersionen. Dabei sind
45 die erfindungsgemäßen Dispersionen aufgrund ihres günstigen Preises vorteilhaft. Unter Oberflächenleimung versteht man das pig-

mentfreie Auftragen von hydrophobierenden Substanzen. Dabei sind gerade die bisher unter wirtschaftlichen Bedingungen nur schwer zugänglichen Polyolefindispersionen als besonders hydrophobe Substanz von Vorteil. Weiterhin ist von Vorteil, dass während der

5 Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen für Papierstreicherei oder Oberflächenleimung keine Molmassenregler wie beispielsweise tert.-Dodecylmercaptan zugegeben werden müssen, die einerseits schlecht abgetrennt werden können, andererseits aber unangenehm riechen.

10

In Anstrichen und Lacken sind die erfindungsgemäßen Dispersionen besonders geeignet, weil sie preislich sehr günstig sind. Besonders vorteilhaft sind wässrige Polyethylendispersionen, weil sie weiterhin auch eine besondere UV-Stabilität aufweisen. Weiterhin

15 sind wässrige Polyethylendispersionen besonders geeignet, weil sie gegenüber basischen Chemikalien, die in der Bauchemie üblich sind, beständig sind.

In Klebstoffen, insbesondere in Klebstoffen für selbstklebende

20 Etiketten oder Folien sowie Pflastern, aber auch in Bauklebstoffen oder Industrieklebstoffen, haben die erfindungsgemäßen Dispersionen wirtschaftliche Vorteile. Insbesondere in Bauklebstoffen sind sie besonders günstig, weil sie gegenüber basischen Chemikalien, die in der Bauchemie üblich sind, beständig sind in

25 Formschäumen, die sich aus den erfindungsgemäßen Dispersionen durch an sich bekannte Verfahren wie das Dunlop-Verfahren oder das Talalay-Verfahren herstellen lassen, ist wiederum der günstige Preis der erfindungsgemäßen Dispersionen vorteilhaft. Als weitere Komponenten dienen Geliermittel, Seifen, Verdicker und

30 Vulkanisationspasten. Formschäume werden beispielsweise zu Matratzen verarbeitet.

Textil- und Lederapplikationen dienen zur Haltbarmachung und Veredlung von Textil oder Leder. Unter den Effekten sind die Imprä-

35 gnierung sowie die weitere Ausrüstung der Textilien beispielhaft zu nennen. Vorteilhaft an den erfindungsgemäßen Dispersionen als Bestandteil in Textil- und Lederapplikationen ist neben dem günstigen Preis die Geruchsfreiheit, da sich Olefine als Restmonomere leicht entfernen lassen.

40

Teppichrückenbeschichtungen dienen zum Verkleben der Teppichfasern auf dem Rücken, weiterhin haben sie die Aufgabe, dem Teppich die nötige Steifigkeit zu geben sowie Additive wie beispielsweise Flammschutzmittel oder Antistatika gleichmäßig zu verteilen. Vor-

45 teilhaft an den erfindungsgemäßen Dispersionen ist neben dem günstigen Preis die Unempfindlichkeit gegenüber den gängigen Additiven. Insbesondere die erfindungsgemäßen Polyethylendispersionen

haben sich als chemisch besonders inert erwiesen. Schließlich ist von Vorteil, dass während der Herstellung der erfindungsgemäßen Dispersionen für Teppichrückenbeschichtungen keine Molmassenregler wie beispielsweise tert.-Dodecylmercaptan zugegeben werden müssen, die einerseits schlecht abgetrennt werden können, andererseits aber unangenehm riechen.

Unter pharmazeutischen Zubereitungen werden Dispersionen als Träger von Medikamenten verstanden. Dispersionen als Träger von Medikamenten sind an sich bekannt. Vorteilhaft an den erfindungsgemäßen Dispersionen als Träger von Medikamenten ist der wirtschaftlich günstige Preis und die Beständigkeit gegen Körpereinflüsse wie Magensaft oder Enzyme.

15 Arbeitsbeispiele

Allgemeines: Die Synthesen wurden, wenn nicht anders beschrieben, nach der Schlenk-Technik unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt.

20

Tetrahydrofuran, Toluol, Dichlormethan, Diethylether und Pentan wurden vor ihrer Verwendung absolutiert (Dichlormethan: Calciumhydrid; sonstige: Natrium) und unter Argon destilliert.

25 Die viskosimetrischen Bestimmungen an den Polymeren wurden nach ISO 1628-3 durchgeführt. Die Molmassenbestimmungen wurden mittels GPC durchgeführt. In Anlehnung an DIN 55672 wurden die folgenden Bedingungen gewählt: Lösemittel 1,2,4-Trichlorbenzol, Fluss: 1 ml/min; Temperatur 140°C. Es wurde an einem Waters 150C-Gerät gemessen, das mit Polyethylen-Standards kalibriert worden war.

30

1. Ligandsynthese $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NME}_3]^+ [\text{Ph}_3\text{P}-\text{C}(\text{H})(\text{SO}_3^-)\text{C}(=\text{O})-4-\text{MeC}_6\text{H}_4]$

1.1 Darstellung von $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHC}(=\text{O})-4-\text{MeC}_6\text{H}_4$

35

17,8 g Methyltriphenylphosphoniumbromid (49,8 mmol) wurden unter Argon vorgelegt und in 80 ml Tetrahydrofuran suspendiert. Zu dieser Suspension spritzte man unter Rühren 27,8 ml einer 1,6 M Lösung von Butyllithium in Hexan (entspr. 44,4 mmol Butyllithium).

40 Man beobachtete ein Aufklaren der Suspension und einen Farbumschlag von gelb nach rot. Anschließend rührte man die Lösung 60 Minuten, bis das Edukt vollständig gelöst war, ehe eine Lösung von 3,87 g (25 mmol) p-Toluolsulfonsäurechlorid in 10 ml Tetrahydrofuran zugespritzt wurde. Dabei kam es zu einer Verfärbung nach gelb sowie zum Ausfallen eines weißen Feststoffs. Das Reaktionsgemisch wurde dann 2 Stunden gerührt, ehe man es auf 400 ml Wasser goß und die so erhaltene Suspension fünfmal mit je

45

150 ml Diethylether extrahierte. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und anschließend stark eingeengt. Man lagerte die Lösung über Nacht bei 4 °C und saugte den ausgefallenen hellgelben Feststoff ab (4 g, 10,1 mmol). Die Mutterlauge wurde noch stärker eingeengt und erneut gekühlt. Hieraus erhielt man weitere 1,5 g (3,8 mmol) Produkt, so daß die Gesamtausbeute an $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHC}(=\text{O})-4-\text{MeC}_6\text{H}_4$ 5,5 g (13,9 mmol, 56%) betrug.

10 1.2 Darstellung von $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{C}(\text{H})(\text{SO}_3^-)-\text{C}(=\text{O})-4-\text{MeC}_6\text{H}_4$

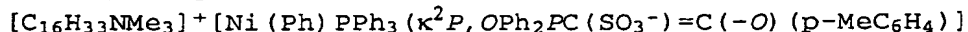
2,1 g (13,2 mmol) Schwefeltrioxid-Pyridin-Addukt wurden unter Argonatmosphäre vorgelegt. Hierzu tropfte man unter Eiskühlung langsam eine Lösung von 5 g (12,7 mmol) $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHC}(=\text{O})-4-\text{MeC}_6\text{H}_4$ in 40 ml Methylenchlorid. Es entstand binnen weniger Minuten eine gelbe Lösung, welche über Nacht bei Raumtemperatur gerührt wurde. Anschließend zog man das Lösungsmittel ab, verrührte den erhaltenen farblosen Rückstand in 30 ml Ethanol und wusch nach dem Absaugen zweimal mit je 15 ml Ethanol nach. Nach dem Trocknen im Vakuum erhielt man 4,5 g (9,5 mmol) $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{C}(\text{H})(\text{SO}_3^-)-\text{C}(=\text{O})-4-\text{MeC}_6\text{H}_4$ als farbloses Pulver in 75 %iger Ausbeute.

25 1.3 Darstellung von $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NMe}_3]^+[\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SO}_3^-)-\text{C}(=\text{O})-4-\text{MeC}_6\text{H}_4]$

3,87 g (8,17 mmol) $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{C}(\text{H})(\text{SO}_3^-)-\text{C}(=\text{O})-4-\text{MeC}_6\text{H}_4$ wurden in 50 ml Methanol/ Wasser 2:1 Gemisch suspendiert und unter Verwendung von 1 Tropfen 1 %iger ethanolischer Phenolphthaleinlösung als Indikator mit Hexadecyltrimethylammoniumhydroxid-Lösung (10 Gew.-% in Wasser) titriert. Der pH-Wert wurde zusätzlich mit pH-Fix-Indikatorpapier überprüft. Gegen Ende der Titration erwärmte man auf 50 °C und titrierte weiter, bis schließlich eine klare Lösung (pH = 7,5) resultierte. Das Lösungsmittel wurde anschließend abgezogen und Wasserspuren über azeotrope Destillation mit Ethanol entfernt. Man erhielt auf diesem Weg nach Trocknen im Ölpumpenvakuum 5,16 g (6,81 mmol) $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NMe}_3]^+[\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SO}_3^-)-\text{C}(=\text{O})-4-\text{MeC}_6\text{H}_4]$ als farblosen hygroskopischen Feststoff in 83 %iger Ausbeute.

Den analogen Liganden $\text{Na}^+[\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{SO}_3^-)-\text{C}(=\text{O})-4-\text{MeC}_6\text{H}_4]$ erhielt man durch Einsatz von wässriger Natronlauge zur Neutralisation.

2. Komplexsynthese



45 Die Synthese erfolgte unter Argonatmosphäre unter Anwendung von Standard-Schlenktechnik. 709 mg (2,58 mmol) $\text{Ni}(\text{COD})_2$ wurden in 25 ml Tetrahydrofuran bei - 30 °C suspendiert, hierzu gab man

35

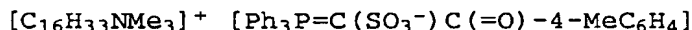
unter Rühren 1 Äquivalent (676 mg) Triphenylphosphan und beobachtete dabei das um Auftreten einer roten Färbung. Zu dem erhaltenen Reaktionsgemisch spritzte man (mit einer Transferkanüle) unter Rühren eine Lösung von 1 Äquivalent (1,954 g) des Liganden $[C_{16}H_{33}NMe_3]^+ [Ph_3P=C(SO_3^-)-C(=O)-4-MeC_6H_4]$ in 25 ml THF, die man zuvor auf 50°C erwärmte, um den Liganden vollständig in Lösung zu bringen. Man ließ den Ansatz auf Raumtemperatur erwärmen, erhitzte ihn anschließend kurzzeitig auf 50°C und rührte dann die dunkle Lösung bei Raumtemperatur über Nacht. Schließlich entfernte man das Lösungsmittel im Vakuum, nahm den Rückstand in 50 ml Toluol auf, filtrierte und engte das Filtrat im Vakuum auf ca. 1/5 seines Volumens ein. Man vermengte die toluolische Phase mit 70 ml Pentan und filtrierte den gebildeten Niederschlag ab. Anschließend wusch man mehrmals mit Pentan nach, trocknete im Vakuum und erhielt 2,453 g (2,27 mmol) des Komplexes $[C_{16}H_{33}NMe_3]^+ [Ni(Ph)PPh_3(\kappa^2P, OPh_2PC(SO_3^-)=C(-O)(p-MeC_6H_4))]$ in 88 % Ausbeute als gelben Feststoff.

Den analogen Natriumkomplex

$Na^+[Ni(Ph)PPh_3(\kappa^2P, OPh_2PC(SO_3^-)=C(-O)(p-MeC_6H_4))]$ erhielt man durch Einsatz des Ylid-Liganden $Na^+[Ph_3P=C(SO_3^-)-C(=O)-4-MeC_6H_4]$, hierbei konnte auf ein Erwärmen des Reaktionsgemischs verzichtet werden.

Charakteristische NMR-Daten:

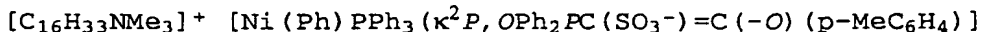
25



^{31}P -NMR ($CDCl_3$, 200 MHz, extern 85 %ige H_3PO_4) δ 16,8 (s)

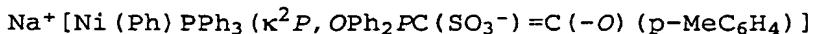
30 $Na^+ [Ph_3P=C(SO_3^-)C(=O)-4-MeC_6H_4]$

^{31}P -NMR ($CDCl_3$, 200 MHz, extern 85 %ige H_3PO_4) δ 16,7 (s)



35

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 200 MHz, extern 85 %ige H_3PO_4) δ 38,3 (d, $2J(P,P) = 136,4$ Hz), δ 21,0 (d, $2J(P,P) = 136,4$ Hz)



40

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 200 MHz, extern 85 %ige H_3PO_4) δ 35,4 (d, $2J(P,P) = 138,7$ Hz), δ 21,0 (d, $2J(P,P) = 138,8$ Hz)

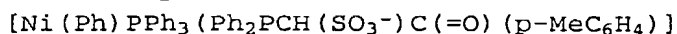
45

3. Polymerisationsbeispiele

3.1 Allgemeines

5 Die Polymerisationsversuche wurden in einem Stahlautoklaven (Büchi-Miniclave) durchgeführt, die Temperaturregelung erfolgte extern über ein Poly(ethylenglycol)-Heizbad, die Rührgeschwindigkeit (Propellerrührer) betrug 1000 U/min, das Gesamtvolumen an flüssigen Phasen betrug jeweils 100 ml. Bei den Transferoperationen wurde ein Teil des Lösemittelvolumens zum Nachspülen verwendet, die Lösungen/Suspensionen wurden unter Argon hergestellt. Bei Polymerisationen in Gegenwart von Wasser wurde dieses zuvor durch mehrstündige Durchleiten von Argon entgast; gleiches gilt für die verwendeten organischen Lösemittel, sofern sie nicht ge-
15 trocknet (s.o.) eingesetzt wurden.

3.1.1 Polymerisation mit Na^+



20 Man löste den Komplex (ggf. zusammen mit dem Emulgator, z.B. Triton® X-100 (1g), Natriumdodecylsulfat (500 mg), Hexadecyltrimethylammoniumtetrafluoroborat (357 mg)) in 95 ml Wasser (bei Versuchen mit 50 ml Aceton gab man 30 ml Aceton zu der wässrigen Komplexlösung) oder 50 ml organischem Lösemittel und rührte 20
25 min (um einen intensiven Komplex-Wasser-Kontakt vor der Polymerisation zu gewährleisten). Getrennt davon löste man $\frac{1}{2}$ Äquivalent Acetylacetonato-bis(ethylen)-rhodium-(I) in 5 bzw. 50 ml des jeweiligen organischen Lösemittels (bei Versuchen mit 50 ml Aceton in 20 ml Aceton). Beide Lösungen wurden anschließend nacheinander
30 (1. Aktivator, 2. Komplex) im Ethylengegenstrom in den mit Ethylen gespülten Autoklaven transferiert. Dann spülte man mehrmals mit Ethylengas, ehe man unter Rühren den gewünschten Ethylendruck aufpresste und den Reaktor temperierte.

35 Nach erfolgter Reaktion wurde der Autoklav mit einem Eisbad gekühlt, dann der Überdruck abgelassen.

3.1.2 Polymerisation mit $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NMe}_3]^+$



40

Die Lösungen wurden unter Argon hergestellt. Man löste den Katalysator in der Hälfte des Volumens an organischem Lösungsmittel, spritzte zu dieser Lösung gegebenenfalls die entsprechende Menge Wasser und rührte dann 20 min (um einen intensiven Komplex-Wasser-Kontakt vor der Polymerisation zu gewährleisten). Getrennt davon löste man in der anderen Hälfte $\frac{1}{2}$ Äquivalent Acetylacetonato-bis(ethylen)-rhodium-(I). Beide Lösungen wurden anschließend

nacheinander (1. Aktivator, 2. Komplex) im Ethylen-Gegenstrom in den mit Ethylen gespülten Autoklaven transferiert und anschließend gegebenenfalls das Restvolumen Wasser zugespritzt. Dann spülte man mehrmals mit Ethylengas, ehe man unter Rühren den gewünschten Ethylendruck aufpresste und den Reaktor temperierte.

Die Polymerisationen wurden stets bei einem Druck von 50 bar durchgeführt, die Reaktionsdauer betrug 2 Stunden.

10 Nach erfolgter Reaktion wurde der Autoklav mit einem Eisbad gekühlt, dann der Überdruck abgelassen.

Die Ergebnisse sind Tabelle 1 zu entnehmen.

15 3.2 Aufarbeitung

3.2.1 Aufarbeitung von Ansätzen ohne Emulgatorzusatz

Fester Bestandteile wurden abgesaugt und mit Methanol oder Aceton
20 nachgewaschen, ehe man sie im Vakuumtrockenschrank bei 50 °C trocknete. Exemplarisch wurde in einigen Versuchen das Filtrat eingeeengt, um es auf gelöste Produkte zu untersuchen.

3.2.2 Aufarbeitung von Ansätzen mit Emulgatorzusatz

25 Die erhaltene Emulsion wurde erforderlichenfalls zunächst über ein Papierfilter oder Glaswolle abgesaugt, dann über Glaswolle filtriert. Man bestimmte die Partikeldurchmesser mit einem Zeta-sizer der Fa. Malvern. Die Emulsion wurde dann in 200 ml Aceton
30 gegossen und nach halbstündigem Rühren der ausgefallene Feststoff abgesaugt. Der so erhaltene Feststoff wurde mit Methanol oder Aceton gewaschen, ehe man ihn im Vakuumtrockenschrank bei 50 °C trocknete.

35 4. Copolymerisationsbeispiele: Copolymerisation von Ethylen mit Norbornen

4.1. Polymerisation in Wasser-Toluol-Systemen

40 4.1.1. Verwendung des Komplexes

$[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+ [\text{Ni}(\text{Ph})(\text{PPh}_3)(\kappa^2\text{P}, \text{OPh}_2\text{PC}(\text{SO}_3^-)=\text{C}(-\text{O})(\text{p-MeC}_6\text{H}_4))] \quad (\text{I a.2})$

Es wurden Lösungen von 10,9 mg (4,2 µmol) Acetylacetonato-
45 bis(ethylen)-rhodium-(I) sowie von 91,0 mg (84,3 µmol)
 $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+ [\text{Ni}(\text{Ph})(\text{PPh}_3)(\kappa^2\text{P}, \text{OPh}_2\text{PC}(\text{SO}_3^-)=\text{C}(-\text{O})(\text{p-MeC}_6\text{H}_4))]$ in jeweils 5 ml Toluol getrennt voneinander hergestellt. Anschlie-

Bend wurden 85 ml Wasser sowie die beiden Lösungen nacheinander im Ethylengegenstrom in einen mit Ethylen gespülten 250-ml-Stahlautoklaven mit mechanischem Rührwerk transferiert. Dazu wurden 4,0 g (4,2 mmol) Norbornen, gelöst in 5 ml Toluol, gegeben. Es wurde mehrmals mit Ethylen gespült, dann unter Rühren (Propeller-
rührer, 1000 U/min) ein Ethylendruck von 40 bar aufgedrückt.

Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde der Überdruck abgelassen, der gebildete Feststoff durch Dekantieren isoliert und bei 50°C im Vakuum getrocknet (1 g). Das erhaltene Polymer ist ein klebriges amorphes Material. Bei Vermengung der Flüssigphasen mit Methanol konnte keine Präzipitation weiterer polymerer Produkte beobachtet werden.

15 4.1.2. Verwendung des Komplexes

[Ni(Ph)(PPh₃)(κ²N,O(2-O-(3,5-I₂)-C₆H₂)-C(H)=N-2,6-(i-Pr)₂-C₆H₃)] (I b.1)

Beispiel 8: Eine Lösung von 5,0 g (53,1 mmol) Norbornen in 5 ml Toluol und eine Lösung von 500 mg (0,8 mmol) Triton X-100 in 90 ml Wasser wurden im Ethylengegenstrom in einem mit Ethylen gespülten 250-ml-Stahlautoklaven mit mechanischem Rührwerk vereint. Davon getrennt wurde eine Lösung von 5,8 mg (22,6 μmol) Acetylacetonato-bis(ethylen)-rhodium-(I) zusammen mit 42,0 mg (45,1
25 μmol)

[Ni(Ph)(PPh₃)(κ²N,O(2-O-(3,5-I₂)-C₆H₂)-C(H)=N-2,6-(i-Pr)₂-C₆H₃)] in 5 ml Toluol hergestellt und umgehend ebenfalls in den Autoklaven transferiert. Es wurde mehrmals mit Ethylen gespült, dann unter Rühren (Propeller-
rührer, 1000 U/min) ein Ethylendruck von 40 bar
30 aufgedrückt.

Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde der Überdruck abgelassen. Neben abgeschiedenem Feststoff (1,1 g; elastisch und transparent) wurde eine Dispersion erhalten. Diese wurde über
35 Glaswolle filtriert und die Partikelgröße durch statische Lichtstreuung zu 170 nm bestimmt. Durch Fällung mit Methanol ließ sich aus der Dispersion 1,1 g Copolymer erhalten. Mittels ¹³C-NMR (1,1,2,2-Tetrachlorethan-d₂, 122 °C) wurde sein Norbornen-Gehalt zu 14 mol-% bestimmt.

40

Beispiel 9: Eine Lösung von 700 mg (7,4 mmol) Norbornen in 1 ml Toluol und eine Lösung von 1 g (1,6 mmol) Triton X-100 in 95 ml Wasser wurden im Ethylengegenstrom in einem mit Ethylen gespülten 250-ml Stahlautoklaven mit mechanischem Rührwerk vereint. Davon
45 getrennt wurde eine Lösung von 8,7 mg (33,9 μmol) Acetylacetonato-bis(ethylen)-rhodium-(I) zusammen mit 63,0 mg (67,7 μmol)
[Ni(Ph)(PPh₃)(κ²N,O(2-O-(3,5-I₂)-C₆H₂)-C(H)=N-2,6-(i-Pr)₂-C₆H₃)] in

4 ml Toluol hergestellt und umgehend ebenfalls in den Autoklaven transferiert. Es wurde mehrmals mit Ethylen gespült, dann unter Rühren (Propellerrührer, 1000 U/min) ein Ethylendruck von 50 bar aufgepresst.

5

Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde der Überdruck abgelassen. Aus der erhaltenen Polymerdispersion schied nach Filtration über Glaswolle ein Feststoff ab. Der Ansatz wurde in 200 ml Methanol gegeben, das Copolymer durch Filtration isoliert und

10 bei 50°C im Vakuum getrocknet (1,3 g). Aus dem ^{13}C -NMR (1,1,2,2-Tetrachlorethan- d_2 , 122 C) wurde der Norbornen-Gehalt zu 10 mol-% bestimmt.

4.2. Vergleichsversuche: Polymerisationen in reinem Toluol als 15 Vergleichsversuche

Verwendung des Komplexes

$[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+ [\text{Ni}(\text{Ph})(\text{PPh}_3)(\kappa^2\text{P}, \text{OPh}_2\text{PC}(\text{SO}_3^-)=\text{C}(-\text{O})(\text{p-MeC}_6\text{H}_4))] \text{ (I. a.2)}$

20

Vergleichsbeispiel V10: Es wurden Lösungen von 7,2 mg (27,9 μmol) Acetylacetonato-bis(ethylen)-rhodium-(I) sowie von 60,0 mg (55,6 μmol) $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+$

$[\text{Ni}(\text{Ph})(\text{PPh}_3)(\kappa^2\text{P}, \text{OPh}_2\text{PC}(\text{SO}_3^-)=\text{C}(-\text{O})(\text{p-MeC}_6\text{H}_4))] \text{ in jeweils 45 ml}$

25 Toluol getrennt voneinander hergestellt. Anschließend wurden beide Lösungen im Ethylengegenstrom nacheinander in einen mit Ethylen gespülten 250-ml-Stahlautoklaven mit mechanischem Rührwerk transferiert. Dazu wurden 7,7 g (81,8 mmol) Norbornen, gelöst in 10 ml Toluol, gegeben. Es wurde mehrmals mit Ethylen ges-
30 pült, dann unter Rühren (Propellerrührer, 1000 U/min) ein Ethylendruck von 10 bar aufgepresst.

Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde der Überdruck abgelassen. Die erhaltene klare Lösung wurde in 200 ml Methanol
35 gegeben, das ausgefallene Copolymer durch Dekantieren isoliert und bei 50°C im Vakuum getrocknet (1,5 g). Das erhaltene Polymer ist transparent. WAXS-Untersuchungen ergeben einen Kristallinitätsgrad < 2 %.

40 Verwendung des Komplexes

$[\text{Ni}(\text{Ph})(\text{PPh}_3)(\kappa^2\text{N}, \text{O}(2-\text{O}-(3,5-\text{I}_2)-\text{C}_6\text{H}_2)-\text{C}(\text{H})=\text{N}-2,6-(i\text{-Pr})_2-\text{C}_6\text{H}_3)] \text{ (I b.1)}$

Vergleichsbeispiel V11: Es wurden Lösungen von 11,2 mg (43,4

45 μmol) Acetylacetonato-bis(ethylen)-rhodium-(I) sowie von 81,0 mg (87,1 μmol)

$[\text{Ni}(\text{Ph})(\text{PPh}_3)(\kappa^2\text{N}, \text{O}(2-\text{O}-(3,5-\text{I}_2)-\text{C}_6\text{H}_2)-\text{C}(\text{H})=\text{N}-2,6-(i\text{-Pr})_2-\text{C}_6\text{H}_3)] \text{ in}$

40

jeweils 45 ml Toluol getrennt voneinander hergestellt. Anschließend wurden beide Lösungen im Ethylengegenstrom nacheinander in einen mit Ethylen gespülten 250-ml-Stahlautoklaven mit mechanischem Rührwerk transferiert. Hierzu wurden 10,0 g (106,2 mmol) 5 Norbornen, gelöst in 10 ml Toluol, gegeben. Es wurde mehrmals mit Ethylen gespült, dann unter Rühren (Propellerrührer, 1000 U/min) ein Ethylendruck von 10 bar aufgepresst.

Nach dreistündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde der Überdruck 10 abgelassen. Die erhaltene klare Lösung wurde in 200 ml Methanol gegeben, das ausgefallene Copolymer durch Filtration isoliert und bei 50 °C im Vakuum getrocknet (6 g). Das erhaltene Polymer ist transparent und elastisch. WAXS-Untersuchungen ergeben einen Kristallinitätsgrad < 2 %.

15

5. Verwendung eines Gemischs von $\text{Na}^+[\text{Ni}(\text{Ph})\text{PPh}_3(\text{Ph}_2\text{PCH}(\text{SO}_3^-)\text{C}(=\text{O})(\text{p-MeC}_6\text{H}_4))]$ (I. a.1) und $[\text{Ni}(\text{Ph})(\text{PPh}_3)(\kappa^2\text{N},\text{O}(2-\text{O}-(3,5-\text{I}_2)-\text{C}_6\text{H}_2)-\text{C}(\text{H})=\text{N}-2,6-(\text{i-Pr})_2-\text{C}_6\text{H}_3)]$ (I b.1) für die Ethylenpolymerisation in Wasser (Beispiel 12)

20

1 g Natriumdodecylsulfat wurden unter Argon in 95 ml deionisiertem Wasser (durch mehrstündiges Durchleiten von Argon entgast) gelöst und die Lösung im Ethylengegenstrom in einen mehrfach mit Ethylen gespülten 250 ml Stahlautoklaven mit mechanischem Rührwerk transferiert. Anschließend wurde unter Argon eine 25 Lösung von 44,0 mg (54 µmol) $\text{Na}^+[\text{Ni}(\text{Ph})\text{PPh}_3(\text{Ph}_2\text{PCH}(\text{SO}_3^-)\text{C}(=\text{O})(\text{p-MeC}_6\text{H}_4))]$, 60,0 mg (64 µmol) $[\text{Ni}(\text{Ph})(\text{PPh}_3)(\kappa^2\text{N},\text{O}(2-\text{O}-(3,5-\text{I}_2)-\text{C}_6\text{H}_2)-\text{C}(\text{H})=\text{N}-2,6-(\text{i-Pr})_2-\text{C}_6\text{H}_3)]$ sowie 15,3 mg (59 µmol) Acetylacetonato-bis(ethylen)-rhodium-(I) in 30 5 ml Aceton (durch mehrstündige Durchleiten von Argon entgast) hergestellt und umgehend ebenfalls in den Autoklaven transferiert. Es wurde mehrmals mit Ethylengas gespült, unter Rühren (1000 U/min) ein Ethylendruck von 45 bar aufgepresst und der Reaktor auf 50 °C temperiert.

35

Nach 2 Stunden wurde der Autoklav auf Raumtemperatur abgekühlt, dann wurde die Polymerisation durch Entspannen abgebrochen. Das gebildete Polyethylen wurde durch Filtration isoliert, mehrmals mit Wasser sowie Methanol gewaschen und bei 50 °C im Vakuum- 40 trockenschrank getrocknet (3,2 g).

45

Polymerisationsergebnisse:

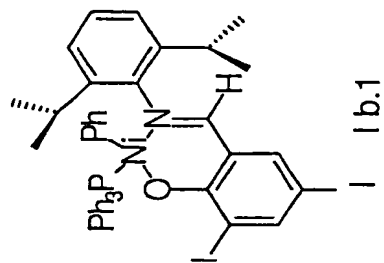
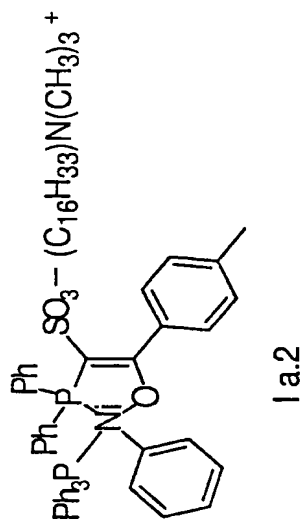
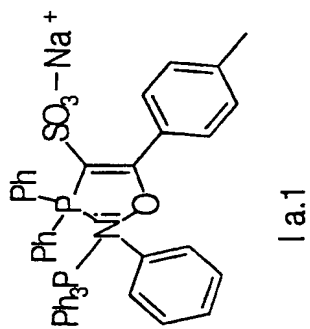


Tabelle 1

Reaktionsbedingungen										Aktivität		Polymeranalytik		
Beispiel	Komplex	μmol Komplex	Aktivator	Lösemittel Volumen- verhältnis	Emulgator	Tempe- ratur °C	Ausbeute Polymer [g]	kg PE/ mol Ni·h	TOF/h	M_w	Q	η -Wert [ml/g]		
1	I a.1	89	Rh(acac)et ₂	Toluol/H ₂ O 5:95	—	70	5,9	33,1	1178	3025	3,1	0,12		
2	I a.1	61	Rh(acac)et ₂	Aceton/H ₂ O 50:50	—	70	1,8	14,8	517	n.b.	n.b.	0,30		
3	I a.1	108	Rh(acac)et ₂	Aceton/H ₂ O 5:95	—	70	2,2	10,1	357	2233	2,3	0,14		
4	I a.1	120	—	Aceton/H ₂ O 5:95	1 g Triton X-100	70	1,8	7,5	267	936	1,8	0,08		
5	I a.2	81	Rh(acac)et ₂	Toluol/H ₂ O 5:95	—	50	1,2	0,9	32	n.b.	n.b.	0,54		
6	I b.1	19	Rh(acac)et ₂	n-Pentan/H ₂ O 10:90	—	70	1,9	50,0	3488	n.b.	n.b.	n.b.		

Erklärung der Abkürzungen: Me: Methyl, Ph = Phenyl, Rh(acac)et₂ = Rh(acac) (CH₂=CH₂)₂, acac: 2,4-Pentadionat; PE: Polyethylen; n.b.: nicht bestimmt; TOF: turnover frequency, Verhältnisse der Lösemittel sind in Vol.-% angegeben.

Tabelle 2: Copolymerisationsergebnisse

Reaktionsbedingungen					Aktivität		Polymeranalytik						
Bei- spiel	Komplex	μmol Komplex	Aktivator	Lösemittel Volumen- verhältnis	Emulgator	Tempe- ratur	Ausbeute Polymer	kg Polymer/ mol Ni·h	M_n	M_w	Q	Nor- bor- nen	T_g
						°C	[g]		[g]			mol -%	[°C]
7	I a.2	84,3	Rh(acac)et ₂	Toluol/H ₂ O 85:10	—	25	1,0	4,0	1802	11170	6,2	n.b.	n.b.
8	I b.1	45,1	Rh(acac)et ₂	Toluol/H ₂ O 85:15	0,5 g Tri- ton X-100	25	2,2	16,3	88100	186.900	2,1	19	—4
9	I b.1	67,7	Rh(acac)et ₂	Toluol/H ₂ O 95:5	1 g Triton X-100	25	1,3	9,6	337650	1111300	3,3	10	n.b.
V10	I a.2	55,6	Rh(acac)et ₂	Toluol	—	25	1,5	9,0	1990	15700	7,9	25	25
V11	I b.1	87,1	Rh(acac)et ₂	Toluol	—	25	6,0	23,0	77310	13900	1,8	19	6
12	I a.1+I b.1	118	Rh(acac)et ₂	Aceton/H ₂ O 95:5	—	50	3,2	13,6	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

V10 und V11 sind Vergleichsbeispiele ohne Wasserzugabe.

Analytik: Kristallinitätsgrad durch WAXS (Wide Angle X-ray Scattering)

M_w , M_n : Gelpermeationschromatographie, 1,2,4-Trichlorbenzol, 140°C, kalibriert mit linearen Polyethylenstandards.

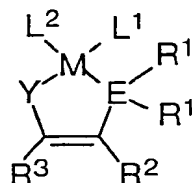
Norbornengehalt: ¹³C-NMR-Spektroskopisch, 1,1,2,2-Tetrachlorethan-d₂, alle Angaben in Mol-%.

Patentansprüche

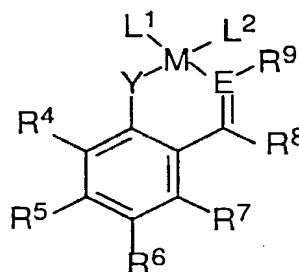
1. Verfahren zur Emulsionspolymerisation von einem oder mehreren Olefinen durch Umsetzung der Olefine mit einer Komplexverbindung der allgemeinen Formel I a oder I b oder einem Gemisch der Komplexverbindungen I a und I b,

10

15



I a



I b

wobei die Reste wie folgt definiert sind:

20

- M ein Übergangsmetall der Gruppen 7 bis 10 des Periodensystems der Elemente;
- L¹ Phosphane (R¹⁶)_xPH_{3-x} oder Amine (R¹⁶)_xNH_{3-x} mit gleichen oder verschiedenen Resten R¹⁶, Ether (R¹⁶)₂O, H₂O, Alkoholen (R¹⁶)OH, Pyridin, Pyridinderivate der Formel C₅H_{5-x}(R¹⁶)_xN, CO, C₁-C₁₂-Alkylnitrile, C₆-C₁₄-Arylnitrile oder ethylenisch ungesättigten Doppelbindungssystemen, wobei x eine ganze Zahl von 0 bis 3 bedeutet,
- L² Halogenidionen, Amidionen R_nNH_{2-n}, wobei x eine ganze Zahl von 0 bis 2 bedeutet, und weiterhin C₁-C₆-Alkylanionen, Allylanionen, Benzylanionen oder Arylanionen, wobei L¹ und L² miteinander durch eine oder mehrere kovalente Bindungen verknüpft sein können,
- E Stickstoff, Phosphor, Arsen oder Antimon,
- X -SO₃⁻, -O-PO₃²⁻, NH(R¹⁵)₂⁺, N(R¹⁵)₃⁺ oder -(OCH₂CH₂)_nOH und
- n eine ganze Zahl von 0 bis 15,
- Y Sauerstoff, Schwefel, N-R¹⁰ oder P-R¹⁰,
- R¹ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkylgruppen, C₇-C₁₃-Aralkylresten und C₆-C₁₄-Arylgruppen, unsubstituiert oder substituiert mit einer hydrophilen Gruppe X,
- R² und R³ Wasserstoff, hydrophile Gruppen X, C₁-C₁₂-Alkyl, wobei die Alkylgruppen verzweigt oder unverzweigt sein können,

45

45

- C₁-C₁₂-Alkyl, ein- oder mehrfach gleich oder verschieden substituiert durch C₁-C₁₂-Alkylgruppen, Halogene, hydrophile Gruppen X, C₁-C₁₂-Alkoxygruppen oder C₁-C₁₂-Thioethergruppen,
- 5 C₇-C₁₃-Aralkyl,
C₃-C₁₂-Cycloalkyl,
C₃-C₁₂-Cycloalkyl, ein- oder mehrfach gleich oder verschieden substituiert durch C₁-C₁₂-Alkylgruppen, Halogene, hydrophile Gruppen X, C₁-C₁₂-Alkoxygruppen oder
- 10 C₁-C₁₂-Thioethergruppen,
C₆-C₁₄-Aryl,
C₆-C₁₄-Aryl, gleich oder verschieden substituiert durch eine oder mehrere C₁-C₁₂-Alkylgruppen, Halogene, hydrophile Gruppen X, ein- oder mehrfach halogenierte
- 15 C₁-C₁₂-Alkylgruppen, C₁-C₁₂-Alkoxygruppen, Silyloxygruppen OSiR¹⁰R¹¹R¹², Aminogruppen NR¹³R¹⁴ oder C₁-C₁₂-Thioethergruppen,
C₁-C₁₂-Alkoxygruppen,
Silyloxygruppen OSiR¹⁰R¹¹R¹²,
- 20 Halogene
oder Aminogruppen NR¹³R¹⁴,
wobei die Reste R² und R³ miteinander einen gesättigten oder ungesättigten 5- bis 8-gliedrigen Ring bilden können,
- 25 und wobei
mindestens ein Rest R¹, R² oder R³ eine hydrophile Gruppe X trägt;
- R⁴ bis R⁷ Wasserstoff,
hydrophile Gruppen X,
- 30 C₁-C₁₂-Alkyl, wobei die Alkylgruppen verzweigt oder unverzweigt sein können,
C₁-C₁₂-Alkyl, ein- oder mehrfach gleich oder verschieden substituiert durch C₁-C₁₂-Alkylgruppen, Halogene, hydrophile Gruppen X, C₁-C₁₂-Alkoxygruppen oder C₁-C₁₂-Thioethergruppen,
- 35 C₇-C₁₃-Aralkyl,
C₃-C₁₂-Cycloalkyl,
C₃-C₁₂-Cycloalkyl, ein- oder mehrfach gleich oder verschieden substituiert durch C₁-C₁₂-Alkylgruppen, Halogene, hydrophile Gruppen X, C₁-C₁₂-Alkoxygruppen oder
- 40 C₁-C₁₂-Thioethergruppen,
C₆-C₁₄-Aryl,
C₆-C₁₄-Aryl, gleich oder verschieden substituiert durch eine oder mehrere C₁-C₁₂-Alkylgruppen, Halogene, hydrophile Gruppen X, ein- oder mehrfach halogenierte
- 45

46

- C₁-C₁₂-Alkylgruppen, C₁-C₁₂-Alkoxygruppen, Silyloxygruppen OSiR¹⁰R¹¹R¹², Aminogruppen NR¹³R¹⁴ oder C₁-C₁₂-Thioethergruppen,
- 5 C₁-C₁₂-Alkoxygruppen,
Silyloxygruppen OSiR¹⁰R¹¹R¹²,
Halogene,
NO₂-Gruppen
oder Aminogruppen NR¹³R¹⁴,
- 10 wobei jeweils zwei benachbarte Reste R⁴ bis R⁷ miteinander einen gesättigten oder ungesättigten 5-8-gliedrigen Ring bilden können,
- 15 R⁸ und R⁹ Wasserstoff, C₁-C₆-Alkylgruppen, C₇-C₁₃-Aralkylresten und C₆-C₁₄-Arylgruppen, unsubstituiert oder substituiert mit einer hydrophilen Gruppe X,
R¹⁰ bis R¹⁵ unabhängig voneinander ausgewählt werden aus Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkylgruppen, die ihrerseits mit O(C₁-C₆-Alkyl) oder N(C₁-C₆-Alkyl)₂-Gruppen substituiert
20 sein können, C₃-C₁₂-Cycloalkylgruppen, C₇-C₁₃-Aralkylresten und C₆-C₁₄-Arylgruppen;
R¹⁶ Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkylgruppen, die ihrerseits mit O(C₁-C₆-Alkyl) oder N(C₁-C₆-Alkyl)₂-Gruppen substituiert sein können,
25 C₃-C₁₂-Cycloalkylgruppen, C₇-C₁₃-Aralkylresten und C₆-C₁₄-Arylgruppen, unsubstituiert oder substituiert mit einer hydrophilen Gruppe X,
- 30 in Wasser oder in einem Lösemittelgemisch, das mindestens 50 Vol.-% Wasser enthält, optional in Gegenwart eines Aktivators und eines Emulgators.
2. Verfahren zur Emulsionspolymerisation gemäß Anspruch 1 mit
35 Komplexverbindungen der allgemeinen Formel I b, in denen mindestens ein Rest R⁴ bis R⁹ eine hydrophile Gruppe X trägt.
3. Verfahren zur Emulsionspolymerisation gemäß Anspruch 1 und 2
40 durch Umsetzung des Olefins mit mindestens einer elektrisch neutralen Nickel-Komplexverbindung der allgemeinen Formel I a oder I b.
4. Verfahren zur Emulsionspolymerisation gemäß den Ansprüchen 1
45 bis 3, wobei es sich bei dem Aktivator um Olefinkomplexe des Rhodiums oder Nickels handelt.

47

5. Verfahren zur Emulsionspolymerisation gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 in Anwesenheit eines Emulgators.
6. Verfahren zur Emulsionspolymerisation gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, wobei eines der Olefine Ethylen ist.
7. Verfahren zur Emulsionspolymerisation gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, wobei das eine Olefin Ethylen ist und das Comonomer ausgewählt wird aus Propylen, 1-Buten, 1-Hexen oder Styrol.
8. Verfahren zur Emulsionscopolymerisation gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, wobei das eine Olefin Ethylen ist und das Comonomer ausgewählt wird aus Norbornen, Norbornadien oder cis- oder trans-2-Buten.
9. Dispersionen von Polyethylen oder Ethylencopolymerisaten in Wasser, erhältlich nach den Ansprüchen 1 bis 8.
10. Verwendung der wässrigen Dispersionen von Polyethylen gemäß Anspruch 9 für Papieranwendungen wie Papierstreicherei oder Oberflächenleimung, Anstrichlacke, Klebrohstoffe, Formschäume wie beispielsweise Matratzen, Textil- und Lederapplikationen, Teppichrückenbeschichtungen oder pharmazeutischen Anwendungen.
11. Papierleimungsmittel und Papierstreichfarben, enthaltend Dispersionen gemäß Anspruch 9.
12. Anstrichlacke, enthaltend Dispersionen gemäß Anspruch 9.
13. Klebrohstoffe, enthaltend Dispersionen gemäß Anspruch 9.
14. Formschäume und Matratzen, hergestellt aus Dispersionen gemäß den Anspruch 9.
15. Textil- und Lederapplikationen, enthaltend Dispersionen gemäß Anspruch 9.
16. Teppichrückenbeschichtungen, enthaltend Dispersionen gemäß Anspruch 9.
17. Pharmazeutische Zubereitungen, enthaltend Dispersionen gemäß Anspruch 9.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/10244

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F10/02 C08F2/22 C08F4/70 C08F4/80

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 23010 A (UNIV NORTH CAROLINA ;DU PONT (US)) 1 August 1996 (1996-08-01) page 115, line 12 -page 132, line 13; examples 213-216 ---	1-17
X	WO 97 48740 A (MINNESOTA MINING & MFG) 24 December 1997 (1997-12-24) page 9, line 14 -page 10, line 8 page 25, line 17 - line 29 claims; examples 3,4 ---	1-17
X	WO 97 17380 A (BROWN KATHERINE A ;LAMANNA WILLIAM M (US); SIEDLE ALLEN R (US); MI) 15 May 1997 (1997-05-15) cited in the application page 9, line 5 - line 11; claims 1-17 --- -/--	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 April 2001

Date of mailing of the international search report

25/04/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kaumann, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/10244

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 97 47661 A (UNIV WARWICK ;HADDLETON DAVID MARK (GB)) 18 December 1997 (1997-12-18) page 19, line 11 -page 20, line 7; claims ----	1-8
X	DE 196 54 168 A (MAX PLANCK GESELLSCHAFT ;BASF AG (DE)) 25 June 1998 (1998-06-25) page 1, line 6 -page 3, line 8; claims ----	9-17
P,X	FR 2 784 110 A (ATOCHEM ELF SA) 7 April 2000 (2000-04-07) page 9, line 31 -page 10, line 38; claims -----	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/10244

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9623010 A	01-08-1996	AU 729324 B AU 5020896 A BR 9607485 A CA 2211108 A CN 1181089 A CZ 9702351 A EP 0805826 A FI 973096 A JP 10513489 T NO 973310 A PL 322446 A TR 9700681 T US 5880241 A US 5880323 A US 5866663 A US 6034259 A US 5886224 A US 6140439 A US 5891963 A US 5916989 A US 6107422 A	01-02-2001 14-08-1996 23-12-1997 01-08-1996 06-05-1998 17-12-1997 12-11-1997 23-09-1997 22-12-1998 23-09-1997 02-02-1998 21-02-1998 09-03-1999 09-03-1999 02-02-1999 07-03-2000 23-03-1999 31-10-2000 06-04-1999 29-06-1999 22-08-2000
WO 9748740 A	24-12-1997	AU 3290797 A AU 7664696 A EP 0906347 A WO 9748739 A	07-01-1998 07-01-1998 07-04-1999 24-12-1997
WO 9717380 A	15-05-1997	US 5942461 A CA 2236817 A EP 0859799 A	24-08-1999 15-05-1997 26-08-1998
WO 9747661 A	18-12-1997	AU 3099297 A CA 2258006 A EP 0906342 A	07-01-1998 18-12-1997 07-04-1999
DE 19654168 A	25-06-1998	EP 0850956 A JP 10182707 A	01-07-1998 07-07-1998
FR 2784110 A	07-04-2000	AU 5989399 A WO 0020464 A	26-04-2000 13-04-2000

PCT/EP 00/10244

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/10244

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 97 47661 A (UNIV WARWICK ;HADDLETON DAVID MARK (GB)) 18. Dezember 1997 (1997-12-18) Seite 19, Zeile 11 -Seite 20, Zeile 7; Ansprüche ---	1-8
X	DE 196 54 168 A (MAX PLANCK GESELLSCHAFT ;BASF AG (DE)) 25. Juni 1998 (1998-06-25) Seite 1, Zeile 6 -Seite 3, Zeile 8; Ansprüche ---	9-17
P,X	FR 2 784 110 A (ATOCHM ELF SA) 7. April 2000 (2000-04-07) Seite 9, Zeile 31 -Seite 10, Zeile 38; Ansprüche -----	1-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter. Jnales Aktenzeichen

PCT/EP 00/10244

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9623010 A	01-08-1996	AU 729324 B	01-02-2001
		AU 5020896 A	14-08-1996
		BR 9607485 A	23-12-1997
		CA 2211108 A	01-08-1996
		CN 1181089 A	06-05-1998
		CZ 9702351 A	17-12-1997
		EP 0805826 A	12-11-1997
		FI 973096 A	23-09-1997
		JP 10513489 T	22-12-1998
		NO 973310 A	23-09-1997
		PL 322446 A	02-02-1998
		TR 9700681 T	21-02-1998
		US 5880241 A	09-03-1999
		US 5880323 A	09-03-1999
		US 5866663 A	02-02-1999
		US 6034259 A	07-03-2000
		US 5886224 A	23-03-1999
		US 6140439 A	31-10-2000
		US 5891963 A	06-04-1999
		US 5916989 A	29-06-1999
		US 6107422 A	22-08-2000
WO 9748740 A	24-12-1997	AU 3290797 A	07-01-1998
		AU 7664696 A	07-01-1998
		EP 0906347 A	07-04-1999
		WO 9748739 A	24-12-1997
WO 9717380 A	15-05-1997	US 5942461 A	24-08-1999
		CA 2236817 A	15-05-1997
		EP 0859799 A	26-08-1998
WO 9747661 A	18-12-1997	AU 3099297 A	07-01-1998
		CA 2258006 A	18-12-1997
		EP 0906342 A	07-04-1999
DE 19654168 A	25-06-1998	EP 0850956 A	01-07-1998
		JP 10182707 A	07-07-1998
FR 2784110 A	07-04-2000	AU 5989399 A	26-04-2000
		WO 0020464 A	13-04-2000